

Title	軟質缶用鋼板の連続焼鈍化技術に関する研究(Dissertation_全文)
Author(s)	丸岡, 邦明
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1997-01-23
URL	<a href="http://dx.doi.org/10.11501/3120397">http://dx.doi.org/10.11501/3120397</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

②

# 軟質缶用鋼板の連続焼鈍化技術に関する研究

1996年

丸岡邦明

## 目 次

第1章 緒論	1
1.1 缶用鋼板とは	1
1.2 缶用鋼板の製造法	4
1.3 本研究の背景	5
1.4 連続焼鈍化における缶用鋼板特有の制約	7
1.5 従来の知見	9
1.6 本研究の目的	10
1.7 本研究の概要	11
参考文献	13
第2章 軟質化に及ぼすP量の影響	15
2.1 緒言	15
2.2 試料および実験方法	16
2.3 実験結果	17
2.4 考察	18
2.5 結言	22
参考文献	23
第3章 軟質化に及ぼすNの影響	25
3.1 緒言	25
3.2 試料および実験方法	26
3.3 実験結果	27
3.4 考察	29
3.4.1 N低減による軟質化の機構	29
3.4.2 低温スラブ再加熱の冶金学的意味	33
3.4.3 Nに関わる製造条件の決定指針	34
3.5 結言	35
参考文献	35
第4章 熱延板の固溶N低減に及ぼすAlの影響	37
4.1. 緒言	37
4.2. 熱延板の固溶N量に及ぼすTotal Al量の影響	37
4.2.1 試料および実験方法	37
4.2.2 実験結果	39
4.3. 熱延板の固溶N量に及ぼす酸可溶N量の影響	40
4.3.1 試料および実験方法	40
4.3.2 酸可溶N量の実験結果	41
4.4. 考察	42
4.4.1 高Total Alによる固溶N低減の機構	42
4.4.2 高Total Alの工業的意義	46
4.5. 結論	49
参考文献	50
第5章 軟質化から見た低C低P鋼と通常C通常P鋼との比較	53
5.1 緒言	53
5.2 試料および実験方法	54
5.3 実験結果	56



5.4 考察	57
5.5 結言	62
参考文献	63
第6章 高圧下調質圧延による耐フルーティング性の改善	65
6.1 緒言	65
6.2 試料および実験方法	66
6.3 実験結果	69
6.4 考察	73
6.4.1 固溶C量および降伏点伸びの測定	73
6.4.2 歪時効速度から見た乾燥のためのベーキング処理	75
6.5 結言	79
参考文献	81
第7章 耐フルーティング性に及ぼす固溶C量、結晶粒度および炭化物形態の影響	83
7.1 緒言	83
7.2 試料および実験方法	85
7.3 実験結果	87
7.4 考察	91
7.4.1 結晶粒度と固溶C	91
7.4.2 固溶Cと炭化物形態の影響の分離	92
7.5 結論	98
参考文献	99
第8章 焼付硬化性鋼板の2ピース缶軽量化への適用	101
8.1 緒言	101
8.2 冷間加工による機械的性質の変化	103
8.2.1 試料および実験方法	103
8.2.2 実験結果	105
8.2.3 考察	108
8.3 耐圧強度および座屈強度に関する考察	109
8.3.1 実験方法	109
8.3.2 耐圧強度の実験結果	110
8.3.3 耐圧強度に関する考察	110
8.3.4 座屈強度	113
8.4 結言	114
参考文献	115
第9章 結論	117
9.1 本研究の目的	117
9.2 軟質化に及ぼすPの影響	117
9.3 軟質化に及ぼすNの影響	118
9.4 熱間圧延板の固溶N低減に及ぼすAlの影響	119
9.5 軟質化から見た低C低P鋼と通常C通常P鋼との比較	120
9.6 高圧下調質圧延による耐フルーティング性の改善	121
9.7 耐フルーティング性に及ぼす固溶C量、結晶粒度および炭化物形態の影響	122
9.8 焼付硬化性鋼板の2ピース缶軽量化への適用	123
9.9 本研究の工業的適用成果	124
9.10 今後の研究課題	125

## 第1章 緒論

### 1.1 缶用鋼板とは

食品、飲料、化粧品、塗料、オイル、化学製品などの生活必需品の中には、放置すると劣化・変質するものが多い。ここで言う劣化・変質には、細菌による腐敗や害虫による食害のような生物的劣化、酸素・水分・光などによる酸化・変色・退色・風味の変化のような化学的劣化、水分・溶剤の移動に伴う乾燥・湿潤や機械的衝撃による破損のような物理的劣化など、さまざまな種類のものがある<sup>1)</sup>。これらの劣化・変質を防ぎ、貯蔵や輸送を容易にするための容器は生活に欠かせないものとなっている。

容器には、ガラス瓶、金属缶(以下、缶と称する)、レトルトパウチ、紙容器、プラスチックボトルなどがある<sup>2)</sup>。これらのうち、缶は、歴史的には機械的衝撃や急激な温度変化に弱く重いというガラス瓶の欠点を補う容器として発明されたが、他の容器にはないいくつかの特長のために、新しい紙容器やプラスチック容器が登場した今日でも、たとえばFig. 1-1に示されるように、その使用量は伸び続けている<sup>3)</sup>。その特長とは、(1)ガス、液体、光などに対して優れた遮断性がある。(2)耐熱性に優れると同時に熱伝導性が良いため、内容物を充填後、加熱殺菌できる。(3)機械的衝撃に強いので、内容物が破損しにくく、流通過程での取り扱いが容易である。(4)高精度で多様

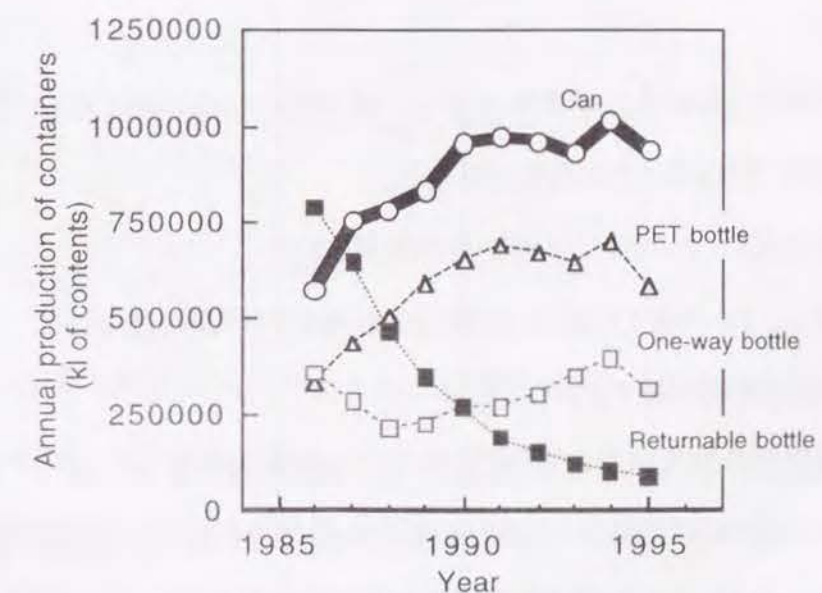


Fig.1-1 Change of annual production of containers for carbonated beverage<sup>3)</sup>.



な機械加工が、熱エネルギーを使わずに、高速でできる、などである<sup>4)</sup>。

缶は、形態から3ピース缶と2ピース缶とに分けることができる。3ピース缶とは、蓋(または天板)、胴、底(または地板)の3部品が接合されてできる缶を言い、例えば18リットル缶、ペール缶や大部分のコーヒー飲料缶がこれに当たる。2ピース缶とは、胴と底とが一体部品となっている缶を言い、例えばビール缶がこれに当たる。

3ピース缶において、蓋、胴、底の3部品は巻締めによって接合される。胴は、四角形の平板を円筒形に曲げ加工し、向かい合った端部を接合して作られる。その接合方法から、3ピース缶はさらに、接着缶、溶接缶、半田缶に分けることができる。2ピース缶の場合には、胴と底とは、円形の平板からプレス加工によって一体成形される。このプレス加工の種類によって、2ピース缶はさらにDWI缶(drawn and wall ironed can)とDRD缶(drawn and redrawn can)とに分けられる。蓋と胴とはやはり巻締めによって接合される。

蓋に用いられる材料には、2ピース缶、3ピース缶によらず、鋼板とアルミニウム合金板とがある。最近では、缶切りを使わずに開けることのできるイージーオープン構造の蓋(EOE)が普及し、その開缶性はアルミニウム合金の方が優れることから、EOEにはアルミニウム合金が用いられていることが多い。

3ピース缶の胴および底には鋼板が用いられる。2ピース缶の胴および底には、鋼板またはアルミニウム板が用いられ、両者は競合関係にある。

これらの缶部品に用いられる鋼板(以下、缶用鋼板と称する)には、次のような特性が要求される<sup>5)</sup>。

- (1)安価である。(缶は耐久消費財ではなく、基本的には使い捨て容器であるため)
- (2)表面光沢、平坦度、寸法精度に優れる。
- (3)耐蝕性に優れ、内容物に有害物質が溶解しない。
- (4)曲げ加工、プレス加工に耐え、接着、溶接、半田付けが可能である。
- (5)塗装および印刷に適する。
- (6)流通過程での取扱い中に破損しない十分な機械的強度を持つ。

これらの特性を総て同時に満たすことは困難なので、用途に応じて、表面処理の種類および原板材質を組み合わせ、缶用鋼板が製造される。

缶用鋼板を表面処理の種類によって分類すると、すずめっきを施したぶりき、および金属クロム層とクロム水和酸化物層とを表面に形成したティンフリースチールが代表的である。このほか、最近ではニッケルめっき鋼板や、各種の合金メッキ鋼板、複合めっき鋼板、フィルム・ラミネート鋼板が開発されている。

缶用鋼板の材質の規格は、調質度(temper degree)と呼ばれる。Table 1-1は、JISによる調質度の定義を示す<sup>6)</sup>。AISIも同様の定義を規定している。板厚0.25mm以上の冷延鋼板の材質の規格が引張強さ、伸び、非時効性のほか、エリクセン値、硬さ、曲げで詳細に定義されているのに対して、缶用鋼板の調質度は、Table 1-1に示されるように、スーパーフィシャル・ロックウェル硬さ(HR30-T)のみで定義される。これについて、JISは「調質度は、本来単一の機械的特性だけによって表すことはできないが、最も有用な機械的特性の一つとして、ロックウェルT硬さを採用すると説明している。

Table 1-1 Definition of temper degree by JIS

圧延法区分	記号	目標硬さ(HR30-T)
一回圧延法	T-1	49±3
	T-2	53±3
	T-2.5	55±3
	T-3	57±3
	T-4	61±3
	T-5	65±3
	T-6	70±3
二回圧延法	DR-8	73
	DR-9	76
	DR-9M	77
	DR-10	80

調質度の高い(記号の数字の大きい)缶用鋼板は硬質であり、複雑な加工には耐えないが、強靱であるため、蓋、底、3ピース缶の胴など強度の要求される用途に使われる。特に調質度がDR-8以上の缶用鋼板は、引張強さに換算すると550MPa以上の高張力が必要となり、通常の製造法では対応できないので、冷延、焼鈍後、再び冷間圧延を施す二回圧延(double reduce)法



で製造される。調質度の低い(記号の数字の小さい)缶用鋼板は軟質であり、絞り、しごきなど複雑な加工に向くので、2ピース缶の胴・底、小径3ピース缶(例えば乾電池)やテーパ付き3ピース缶(例えばペール缶)の胴、エアゾール缶のマウンテンキャップ、ノズルなどに用いられる。

参考のために、缶用鋼板の市場規模をFig. 1-2に示す<sup>7)</sup>。

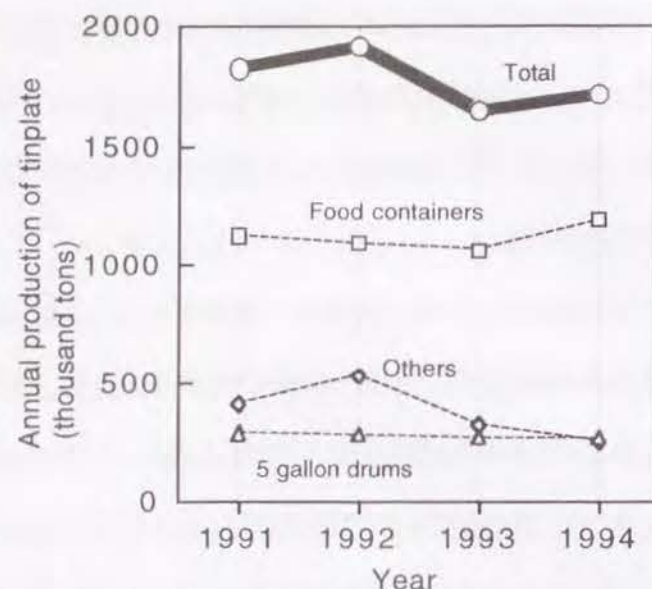


Fig.1-2 Annual production of tinplate<sup>7)</sup>.

## 1.2 缶用鋼板の製造法

缶用鋼板は、基本的には自動車用表面処理鋼板と同様に、製鋼、連続鋳造(または造塊、分塊)、熱間圧延、酸洗、冷間圧延、電気清浄、焼鈍、調質圧延、めっきという工程を経て製造される。ただし、自動車用鋼板の板厚が0.8mm前後であるのに比べて、缶用鋼板の板厚は0.2～0.3mmと薄いので、熱間圧延および冷間圧延後の板厚は、それぞれ自動車用鋼板に比べると小さく、冷延率も90%以上と高いことが特徴である。

焼鈍にはバッチ焼鈍と連続焼鈍とがある。バッチ焼鈍は、加熱時間および均熱時間が長いので、結晶粒を充分成長させることができ、また、冷却時間が長いので、均熱中に固溶したCをセメントイトとして析出させることができる。したがって、軟質で、加工性に優れ、時効性の小さい缶用鋼板を得ることができる。しかし、反面、バッチ焼鈍ではコイル内の温度差が大きいので、材質のばらつきが大きい問題がある。また、バッチ焼鈍は硬質材を製造するには不向きなので、特に硬質の缶用鋼板を製造するためには、多量の固溶強化元素を添加しなければならない。一方連続焼鈍は、加熱時間および均熱時間が短いので、再結晶核生成頻度が高く、粒成長も不十分となり、結晶粒は微細組織となる。また、冷却時間が短いので、セメントイトの析出が充分でなく、焼鈍後に固溶Cが残る。したがって、硬質で、時効性の大きい缶用鋼板となる。しかし、バッチ焼鈍とは逆に材質の均一性には優れる。そこで、硬質缶用鋼板(調質度T-4以上)は主に連続焼鈍で、軟質缶用鋼板(調質度T-3以下)は主にバッチ焼鈍で、それぞれ製造されていた。

焼鈍の後、フルーティング(後述)やストレッチャ・ストレインの防止、形状の矯正、表面粗度の調整などの目的で、圧下率約1%前後の調質圧延を行う。自動車用鋼板の調質圧延が潤滑油を使用するのに対して、缶用鋼板の調質圧延は原則として無潤滑で行われる。さらに、前述のように、調質度がDR-8以上の場合には、所定の硬さを得るため、焼鈍の後に再び冷間圧延を施すこともある。

最後にめっきを施す。めっき方法は一般に連続電気めっきであるので、鋼板が熔融めっきの場合のような高温に曝されることはないが、前処理装置およびめっき装置の中では60～90℃程度の温度に曝される。特にすずめっきの場合には、光沢を与えるためにめっき装置の後にすず層熔融装置があり、鋼板自身をすず融点(232℃)を越える温度まで電気抵抗加熱した後クエンチする。この処理をリフロー処理と呼んでいる。めっき設備でのこれらの熱履歴が歪時効を進行させるので、缶用鋼板は製造直後であっても、既にある程度の歪時効硬化を起こしている。

冶金学的に見た缶用鋼板の製造条件の特徴は後述する。

## 1.3 本研究の背景

上述のような理由で、1980年頃まで、軟質缶用鋼板(調質度T-1ないしT-3)はバッチ焼鈍で製造されていた<sup>9)</sup>。しかし、缶用鋼板の品質に対する市場要求が厳しくなるにつれて、バッチ焼鈍された軟質缶用鋼板には、以下のようないくつかの欠点があることが、問題視されるようになった。

### (1) 材質の不均一性

缶用鋼板の機械的性質、形状精度および寸法精度のコイル長手・幅方向の均一性は、製缶工程の材料歩留りおよび生産性に大きく影響する。バッチ焼鈍された缶用鋼板は、連続焼鈍されたものに比べて、平坦度および材質の均一性に劣るので<sup>9)</sup>、この点が問題とされるようになった。

### (2) 淡色果実による内面異常腐蝕

連続鋳造法の普及に伴い、キャップド鋼やリムド鋼に代わってアルミキルド鋼が一般的となり、これは先進国、開発途上国共通のとどめようのない趨勢となっている。缶用鋼板には自動車用鋼板より厳しい内部清浄度が要求されるので、非金属介在物の少ないアルミキルド鋼は、缶用鋼板の分野でも特に歓迎された。しかし、1983年頃から、淡色果実用のぶりき缶の内面異常腐蝕が国際的に問題となった。これは、アルミキルド鋼と、特定条件の内容物の組成や充填方法、お



よびバッチ焼鈍条件とが重なった時に起こる現象であり<sup>10)</sup>、特定条件のバッチ焼鈍時に鋼板表面に濃化したPが錫めっきの防食効果を損なうことが原因である<sup>11)</sup>。これを防止するためには、缶用鋼板のバッチ焼鈍サイクル、内容物の組成、充填方法などのきめ細かい管理が必要である。連続焼鈍された缶用鋼板には、このような問題は全く起こらない。

### (3)低い生産性

缶用鋼板は、その市場が量的に拡大の一途をたどると同時に、缶用アルミニウム合金との競合から、その価格の低減を求められている。バッチ焼鈍による缶用鋼板の製造プロセスは、連続焼鈍によるそれに比べて労働生産性(労働者一人、単位時間当たりの生産量)が低いため、それらの要求に充分対応することができない。

### (4)薄手化への対応の限界

缶コストを低減するために、缶用鋼板および缶用アルミニウム合金板の板厚は次第に薄手化される趨勢にある。

3ピース缶の分野では、材料の薄手化に伴って、缶強度確保のため、次第に硬質の缶用鋼板が要求される傾向にある。バッチ焼鈍は、硬質缶用鋼板の製造に不向きなので、硬化元素を多く添加することによって硬質化をはからなければならない。これは、圧延動力の増大、熱延板厚の減少による熱延および酸洗の生産性低下、冷延での板破断や耳割れの増大、といった製造コスト上の問題をもたらす。特にC量を増加させる場合には、C当量が増加し、溶接性が劣化するという問題がある。

近年伸びの著しい2ピース缶の分野では、薄手化に伴って、加工性(軟質が望ましい)と缶強度(硬質が望ましい)との両立が課題となっている。そこで、自動車用の高張力鋼板で注目された焼付硬化性を活用することが考えられる。しかし、バッチ焼鈍では、その冷却過程で固溶Cのほとんどすべてがセメントイトとして析出してしまい、乾燥のためのベーキングの際に微細析出して鋼板の強度を高めるための固溶Cが不足しているため、焼付硬化を期待することはできない。

これらの諸課題を解決する一つの方法として、冷延後の焼鈍過程の連続化が、硬質缶用鋼板だけでなく、軟質缶用鋼板についても要請されるようになった。

## 1.4 連続焼鈍化における缶用鋼板特有の制約

自動車用冷延鋼板の連続焼鈍化技術を、製造工程に沿って見ると、①製鋼段階での各種不純物元素(C、Mn、P、S、N、O)の低減、②熱間圧延段階での高温捲取による固溶N低減と炭化物の塊状化促進、③連続焼鈍での高温焼鈍による結晶粒成長と集合組織発達、の3つの柱から成っている。

缶用鋼板においても、基本的にはこれらの技術が有効であるが、自動車用鋼板には見られない以下のような制約をいかに回避することができるかが、本研究の主要課題である<sup>12)</sup>。

### (1) 添加元素の制約

Ti、Nbのような炭窒化物形成元素を添加することによって固溶Cおよび固溶Nを除去することは、自動車用鋼板では、連続焼鈍化の有効な手段の一つである。しかし、缶用鋼板の場合には、耐蝕性・食品衛生等の賠償責任問題の懸念から、従来の缶用鋼板に添加されていない新しい元素の添加に対して、製缶業者や缶詰業者などが神経質で保守的である。缶用鋼板においてTi、Nbのような炭窒化物形成元素を添加するためには、種々の内容物に対して耐蝕性および金属溶出量が従来成分と変わらないことを試験によって確認し、個々の需要家から承認を得る必要がある。

### (2) 捲取り温度の制約

自動車用鋼板の場合、熱延において、750℃前後の高温で捲き取ることは、炭窒化物の形成を促進しscavenging効果を高めること、および炭化物の塊状化を促進し有害方位の再結晶核生成頻度を抑えること、の二つの理由で歓迎される。しかし、缶用鋼板の場合には、塊状炭化物は、局部電池を形成して耐蝕性を劣化させること、およびフランジ割れの起点となってフランジ加工性を劣化させること、の二つの理由で有害である。そこで、塊状炭化物の生成を防ぐために、缶用鋼板の熱延捲取り温度は経験的に700℃以下に制限されている。

### (3) 焼鈍温度の制約

連続焼鈍炉において、ストリップの蛇行を防止するためには、炉内張力は高い方が望ましい。しかし、それが高すぎると、ストリップの引張強さが高温の炉内では極端に低くなっているため、バックリングを起こしたり、最悪の場合には破断することがある。したがって、連続焼鈍炉の炉内張力には適正範囲が存在する。その適正範囲の上限は、ストリップの板厚、変形抵抗、耳割れ、炉内



温度などに依存する。缶用鋼板は板厚が薄いので、張力が同じでも応力は相対的に大きくなり、バックリングや破断が起こりやすい。そこで、炉内温度を低くし、通板中のストリップの変形抵抗を相対的に大きくすることによって、それを補う必要がある。このような理由から、自動車用鋼板の場合には、800℃前後の高温焼鈍によって粒成長の促進をはかることができるが、缶用鋼板の焼鈍温度は通常650℃から700℃であり、750℃を越える高温焼鈍は困難である。

#### (4) 厳しい時効条件

Fig. 1-3は、焼鈍から最終製品に至る工程を、冶金的な観点から、自動車用鋼板および缶用鋼板について比較したものである。缶用鋼板の場合は、調質圧延の後さらにすずめっきおよびリフロー処理が行われる。その後、自動車用鋼板および缶用鋼板は製造業者から需要家へ引き渡される。需要家への輸送中および需要家での保管中に常温での歪時効が進行する。ここまでの過程は、缶用鋼板にのみすずめっきおよびリフロー処理が施されることを除けば、自動車用鋼板と缶用鋼板とで相違はない。しかし、その後の工程は自動車用鋼板と缶用鋼板とで大きく異なる。

自動車用鋼板は、プレス加工の後に塗装され、乾燥されるので、自動車用鋼板に要求される非時効性は、調質圧延が終わってからプレス加工まで常温下で数日ないし数週間の間に行進する歪時効の後のプレス加工においてストレッチ・ストレインが発生しないことである。一方、缶用鋼板は、DWI缶を除けば、塗装・乾燥工程後、ほとんど直ちに曲げ加工などが行われる。しかし、乾燥のためのベーキングの温度は200℃前後、時間は数分ないし十数分で、塗装と乾燥のためのベーキングとが繰り返されることも

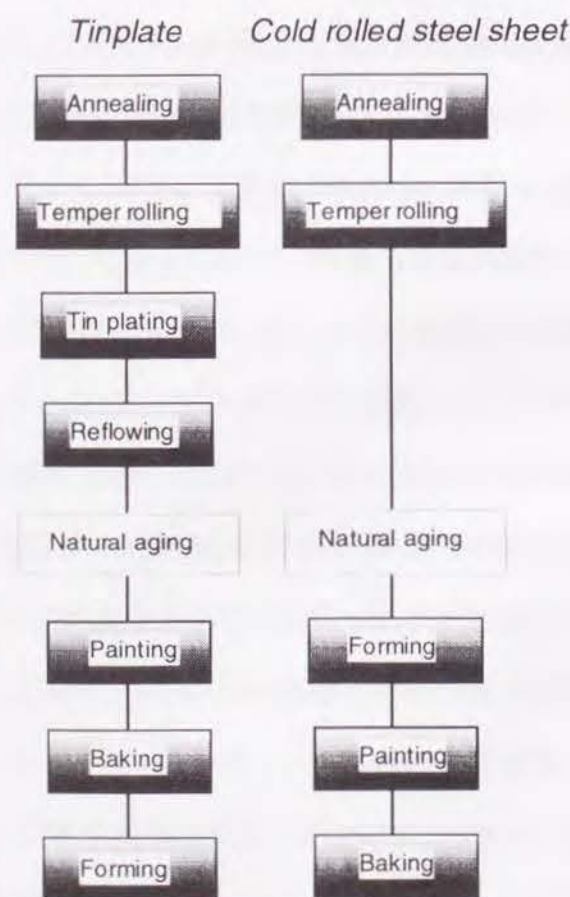


Fig.1-3 Comparison of manufacturing process and metallurgical phenomenon from annealing to final product between tinplate and cold rolled steel sheet.

ある。したがって、缶用鋼板に要求され

る非時効性は、200℃前後の高温時効に耐えることであり、自動車用鋼板よりはるかに厳しい。

#### 1.5 従来の知見

前節のような制約のもとで、軟質缶用鋼板を連続焼鈍法で製造するための一貫冶金技術、設備技術、および操業技術の本格的な研究は、自動車用鋼板よりやや遅れて1975年頃から始まった。それらは、1979年頃にひとまず完成し、1980年代に相次いで実機化された。まず、1980年7月に川崎製鉄株式会社が千葉製鉄所で<sup>8)</sup>、次いで1982年11月に新日本製鉄株式会社が八幡製鉄所で<sup>9)</sup>、それぞれ連続焼鈍法による軟質缶用鋼板の工業的製造を開始した。その製造方法の特徴は、両社ともよく似ており、次のようなものであった。

- (1)成分としては、C=0.02~0.05%、Al=0.04~0.06%の低炭素Alキルド鋼を用いる。
- (2)熱延条件としては、捲取り温度を、炭化物が塊状化しない範囲でできるだけ高温にすることによって、固溶Nを低減する。
- (3)従来硬質缶用鋼板の連続焼鈍に用いられていた焼鈍温度が600~650℃であったのに対して、焼鈍温度を690~720℃と高くすることによって、均熱時間約1min以内に粒成長をはかる。
- (4)均熱終了後、従来の硬質缶用鋼板用の連続焼鈍ヒートサイクルの冷却速度より大きい冷却速度(20~40℃/s)で冷却し、約400℃前後で60~120s程度の過時効処理を行うことによって、固溶Cを低減する。

しかし、当時の連続焼鈍化技術には、次の二つの問題があった。

一つは、連続焼鈍化可能な対象が、新日本製鉄株式会社の場合調質度T-3およびT-2.5のみ、川崎製鉄株式会社の場合T-3のみに、いずれも限られており、T-1やT-2は相変わらずバッチ焼鈍でしか製造できなかったことである。その理由としては、(1)従来の缶用鋼板に比べて、成分に特に大きな工夫がなかったこと、(2)捲取り温度が700℃以下であったため、固溶Nの低減が自動車用鋼板に比べて不十分であったこと、(3)それらの結果、連続焼鈍後の結晶粒度番号が約11番以上(平均結晶粒径8.8μm以下)と粒成長が不十分であったこと、が考えられる。

もう一つは、連続焼鈍で製造された軟質缶用鋼板は、その硬さは規格通りでも、歪時効後の



加工性がバッチ焼鈍材に劣ったことである。バッチ焼鈍された軟質缶用鋼板の場合には、固溶Cがほとんど残存しないため、歪時効に起因する加工不良は起こらなかった。ところが、連続焼鈍された軟質缶用鋼板の場合には、過時効処理によって固溶Cを低減しても、過時効処理温度におけるCの平衡固溶限以下には低減できないため、缶用鋼板特有の高温歪時効にさらされると、降伏点伸びが回復し、フルーティング(曲げ加工における腰折れ)やストレッチャ・ストレインが発生する用途があることがわかった。

フルーティングは、円筒曲げ加工の際、Fig. 1-4に示すように鋼板が均一に曲がらず、腰折れを起こす現象を言う。自動車用鋼板においてはストレッチャ・ストレインという現象がよく知られているが、張り出し加工で生ずるストレッチャ・ス

トレインと曲げ加工で生ずるフルーティングとは、加工様式が異なるだけで、どちらも歪時効後の降伏点伸びが原因である<sup>13)</sup>。

すなわち、降伏点伸びは調質圧延で導入された可動転位により一旦消去されるが、すずめっきラインでのリフロー(すず溶融)処理や製缶業者での塗装乾燥工程

の間に、固溶Cおよび固溶NがCottrell雰囲気形成する結果、塗装乾燥後に降伏点伸びが回復する。その際の降伏点伸びの大きさによっては、曲げ加工においてはフルーティング、張り出し加工においてはストレッチャ・ストレインとなる。缶用鋼板の場合、張り出し加工に供される量よりも、曲げ加工に供される量が多いので、曲げは缶用鋼板の最も代表的な加工方法と言える。したがって、フルーティングの発生は工業的にきわめて大きな問題となる。

## 1.6 本研究の目的

このように、従来の連続焼鈍化技術では、上述の連続焼鈍化の要請に充分応えることができないばかりでなく、一部の軟質缶用鋼板のためにバッチ焼鈍設備を廃止することができず、製鉄所全体のスリム化を妨げるという問題があった。

品質管理の分析によると、軟質缶用鋼板の用途は、歪時効後の加工性の厳しさの順に、(1)

硬さが規格通りであれば良いもの、(2)塗装乾燥後の加工でフルーティングが発生してはならないもの、(3)塗装乾燥後の加工でストレッチャ・ストレインが発生してはならないもの、という三つの加工性グレードに整理することができる。JISに定められた調質度と、この加工性グレードという概念とを合わせると、軟質缶用鋼板の材質グレードは、Table 1-2のように分類することができる。

Table 1-2 Metallurgical grades of soft temper tinplate and the range covered by conventional metallurgical technology of continuous annealing.

Temper degree grades	Formability grades		
	Hardness only	Fluting free	Stretcher-strain free
T-1	NO	NO	NO
T-2	NO	NO	NO
T-2.5	YES	NO	NO
T-3	YES	NO	NO

Remarks: YES= capable of continuous annealing NO= not capable

従来の連続焼鈍化技術で製造可能なのは、Table 1-2のうち、調質度がT-2.5およびT-3で、しかも硬さが規格通りであれば良い加工グレードのもの(ハッチング部分)に限られていた。そこで、連続焼鈍で製造可能な軟質缶用鋼板の範囲を、より軟質の方向(Table 1-2の上方向)と、より加工性の厳しい方向(Table 1-2の右方向)とへ、拡大することを目的として本研究を行った。

## 1.7 本研究の概要

第1章では、本研究の背景、缶用鋼板に特有の制約、従来の技術の限界、本研究の必要理由、目的について述べた。

第2章から第5章までは、連続焼鈍で製造可能な軟質缶用鋼板の範囲を、より軟質の方向(Table 1-2の上方向)へ拡大する、すなわち軟質化のための冶金技術について述べる。

まず第2章では、軟質化に及ぼすP量の影響について検討する。

第3章では、軟質化に及ぼすNの影響について検討する。Nの低減が軟質化に有効であることは、経験的に容易に類推されるが、缶用鋼板におけるその機構については明らかでない。本章では、軟質化に大きな影響を与えるNの存在形態は何か、また軟質化が固溶強化の緩和および



結晶粒の粗大化のいずれの機構で起こるのかを明らかにする。さらに、軟質化のための工業的手段として、スラブの低温再加熱を提案する。

第4章では、熱間圧延工場の設備能力の制約からスラブの低温再加熱を実施できない製鉄所のために、それに代わる方法としてAl量とN量との調節を検討する。そして、操業可能なスラブ再加熱温度とN量レベルが与えられた時に、軟質化に必要なAl量を計算する方法を提案する。

第5章では、特に工業的に重要な鋼種集約の観点から、歪時効後の硬さの軟質化に対して、通常C通常P鋼と低C低P鋼とのいずれが最適かを検討する。

第6章と第7章とにおいては、連続焼鈍で製造可能な軟質缶用鋼板の範囲を、より加工性の厳しい方向(Table 1-2の右方向)へ拡大する、すなわち加工性を高めるための冶金技術について述べる。

第6章では、調質圧延の圧下率と加工硬化とのバランスを検討し、工業的操業指針を提案するとともに、缶用鋼板特有の高温時効過程を歪時効の観点から考察する。

第7章では、耐フルーティング性に及ぼす高温焼鈍および急速冷却の効果を実験的に調査し、その結果の考察から耐フルーティング性を支配する結晶粒度、固溶C、炭化物形態の影響を明らかにする。

最後に第8章では、本研究の成果を応用して新しい商品分野を開発した一例として、2ピース缶の軽量化の要請に対して、自動車用鋼板と同じように焼付硬化性を用いて、焼付工程で降伏強さを上昇させ、焼付前の加工時には軟質で加工しやすく、焼付後は耐圧強度が上昇することによって、DWI缶用鋼板の薄手化で応える可能性について基礎的に検討する。

## 参考文献

- 1) 石田隆雄, Packpia, 35(1991)p.136
- 2) 長澤善雄, 食品と容器, 26(1985)p.324
- 3) 堀部義已, 食品と容器, 37(1996)p.199
- 4) 石田隆雄, Packpia, 35(1991)p.30
- 5) ふりきとティンフリースチール, 東洋鋼板株式会社編, 株式会社アグネ, 東京(1970)p.2
- 6) 日本工業規格, G3303
- 7) 日本缶詰協会, ブリキ・空缶の生産・出荷・在庫数量, 缶詰時報, 74(1995)p.871
- 8) 柳島章也, 下山雄二, 鈴木宗利, 角南秀夫, 芳賀雄彦, 井田幸夫, 入江敏夫: 川崎製鉄技報, 13(1981)No.2, p.195
- 9) 浅村峻, 高橋延幸, 植松伸夫, 塩田光重, 岩本勉: 製鉄研究, No.319(1985)p.52
- 10) G.G.Kamm, S.J.Hotchner, J.L.Krickl and A.A.Kopetz: 3rd International Tinplate Conference, Proc. Third International Tinplate Conference, ed. by Development Department, International Tin Research Inst.(1984, London), International Tin Research Inst., Greenford, UK, p.465
- 11) Y.Oyagi et al, The Influence of Steel Surface Characteristics and Manufacturing Conditions on Abnormal Pitting Corrosion of Light Colored Fruit Cans Produced from Some AK-CC Steels, Proceedings of Second North American Tinplate Conference, Rosemont, (1990)
- 12) K.Maruoka, Y.Yamashita, K.Date, N.Nagira and M.Ishigaki: Steel Times International, May(1992)p.48
- 13) ふりきとティンフリースチール, 東洋鋼板株式会社編, 株式会社アグネ, 東京(1970)p.121



## 第2章 軟質化に及ぼすP量の影響

### 2.1 緒言

薄鋼板の軟質化をはかるためにまず検討しなければならないのは、その成分であろう。緒論でも述べたように、自動車用鋼板では、C、Mn、P、S、N、Oなどの各種不純物元素の低減が、連続焼鈍化技術の重要な柱のひとつであった。自動車用鋼板に多用されているいわゆるInterstitial Free鋼(以下IF鋼)が優れた機械的性質を持つ理由の一つは、これらの不純物元素を充分低減していることによる。IF鋼が高コストにもかかわらず自動車用鋼板に多用される理由は、自動車用鋼板の種々の品質項目の中でも機械的性質が重要視されるからである。

しかし、缶用鋼板の品質全体に占める機械的性質の重要性は、自動車用冷延鋼板のそれに比べると相対的に小さい。なぜなら、缶用鋼板において最も重要視される品質はめっきの付着量および約40項目にもものぼる表面欠陥であり、次いで寸法精度、直角度、横曲がり(camber)、平坦度、機械的性質が挙げられる。したがって、不純物元素低減のためにあまりコストをかけることは望ましくない。したがって、成分検討の対象となるのは、簡便な溶銑予備処理および製鋼反応だけで低減できる固溶強化型不純物元素、すなわちC、PおよびNだけと考えられる。

Pが固溶強化元素であることはよく知られており、鋼中のPの強化能に関する研究は多い<sup>1-5)</sup>。したがって、缶用鋼板の軟質化をはかる際にも、Pの低減が有効であろうことは容易に類推される。しかし、これまでの研究はCが比較的多い構造用鋼の強靱化を背景としたもの<sup>1)</sup>が多く、軟質缶用鋼板のようにCが約0.05%以下の低炭素Alキルド鋼において、 $P < 0.02\%$ の低P量領域におけるP含有量と機械的性質との関係を論じたものは少ない。Miyakusuら<sup>2)</sup>は、13%Cr鋼において、 $P = 0.004 \sim 0.099\%$ の範囲における降伏強さおよび引張強さに及ぼすP量の影響を調査しているが、その試料は830℃-1minで焼鈍されているため、缶用鋼板のように粒成長の不十分な低温で焼鈍した場合の機械的性質に及ぼすPの影響は必ずしも明らかでない。佐柳ら<sup>5)</sup>は、主として自動車用冷延鋼板を念頭において、機械的性質に及ぼすPの影響を検討しているが、缶用鋼板のように冷延圧下率の高い場合の硬さに及ぼすPの影響は必ずしも明らかでない。そこで本章では、缶用鋼板の軟質化に及ぼすPの影響を実験的に検討した。



2.2 試料および実験方法

150kg真空溶解炉でP量の異なる6種類の低炭素Alキルド鋼の供試材を溶製し、鑄造した。

Table 2-1はその化学成分を示す。これらの供試材に、Table 2-2に示される条件に従って、さらに実験室で熱間圧延、酸洗、冷間圧延、焼鈍、調質圧延、およびリフロー(すず溶融)相当処理(後述)を施した。

Table 2-1 Chemical composition of samples (mass%)

No.	C	Si	Mn	P	S	Al	N
K12	0.032	0.012	0.12	0.003	0.006	0.024	0.0008
K82	0.030	0.009	0.11	0.004	0.003	0.030	0.0012
K22	0.031	0.012	0.12	0.011	0.006	0.024	0.0008
K72	0.032	0.009	0.11	0.012	0.003	0.027	0.0015
K32	0.029	0.011	0.11	0.022	0.006	0.026	0.0011
K42	0.031	0.009	0.11	0.037	0.006	0.026	0.0013

Table 2-2 Experimental conditions

Vacuum melting	150kg Vacuum Furnace Ingot size : 60 × 220 × 400 mm <sup>3</sup>
Hot rolling	Reheating : 1050℃ (1323K) - 40min (2400s) 4passes Finishing temperature : 890℃ (1163K) Finishing thickness: 3.0mm
Coiling treatment	650℃ (923K) - 60min (3600s) + Furnace cooling
Cold rolling	Reduction 92% Final thickness 0.30mm
Annealing	690℃ (963K) - 25s (Annealing) + 400℃ (673K) - 60s (Overaging)
Temper rolling	Reduction 2.0%
Reflow treatment	220℃ (493s) - 30s

熱間圧延としては、鑄片を1050℃で40min加熱後、板厚3.0mmまで圧延し、空冷した。その仕上げ温度は890℃であった。その後、650℃での捲取りを模擬するために、電気炉で650℃-60min保持し炉冷する捲取り相当の熱処理を行った。冷間圧延は板厚0.3mmまで行った。

焼鈍としては、連続焼鈍を模擬するために、690℃の塩浴中で25sの再結晶焼鈍ののち、400℃まで空冷し、400℃の塩浴中で60sの過時効処理を行った。調質圧延は、実験室の4段調質圧延機(表面ブライト仕上、ワークロール径105mm、無潤滑)によって、圧下率2%で実施した。その後、すずめっきラインのリフロー(すず溶融)処理に相当する熱履歴を試料に与えるために、220℃の塩浴中で30sの加熱を行った。

缶用鋼板の調質度は製品板の硬さで評価されるので、リフロー相当処理後の試料を用いて、スーパーフィシャル・ロックウェル硬さ(HR30-T)の測定を行った。

2.3 実験結果

Fig. 2-1は、リフロー(すず溶融)相当処理後の硬さに及ぼすP量の影響を示す。同図には、通常「軟質」に区分される調質度T-1、T-2、T-3のそれぞれの硬さの規格範囲が、参考のために表示されている。P量が低減されるにつれてリフロー相当処理後の硬さは低くなり、P量が0.02%以下のときその効果は著しい。

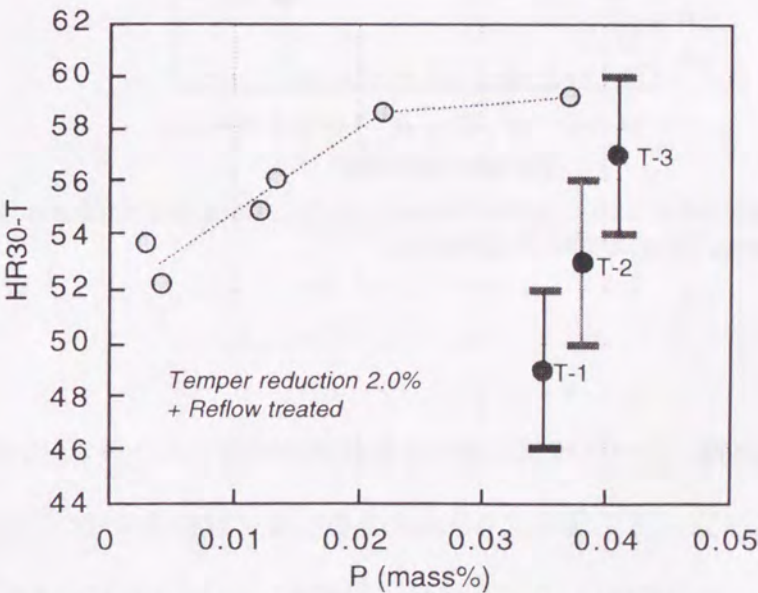


Fig.2-1 Relationship between the P content and the hardness as reflow-treated.



溶銑予備処理では、比較的低コストでP量を0.01%以下に低減することが可能である。通常の低炭素Alキルド鋼のP量はおよそ0.01ないし0.02%の範囲にあるので、上記の結果から、溶銑予備処理を用いてP量を0.01%以下に低減することにより、調質圧延圧下率が2%の場合調質度T-2の軟質缶用鋼板が得られることが期待される。

通常の缶用鋼板は、表面粗度および形状を整え、降伏点伸びを消去するために必ず調質圧延され、その圧下率は1%前後であるので、本供試材の成分系において、圧下率を下げることでよりT-2よりさらに軟質の調質度が得られるか否かを検討した。Fig. 2-2は、P=0.003%の試料について、リフロー相当処理後の硬さに及ぼす調質圧延圧下率の影響を示す。この結果は、圧下率を制御することによって、調質度T-1ないしT-3の軟質缶用鋼板を作り分けることが可能であることを示している。

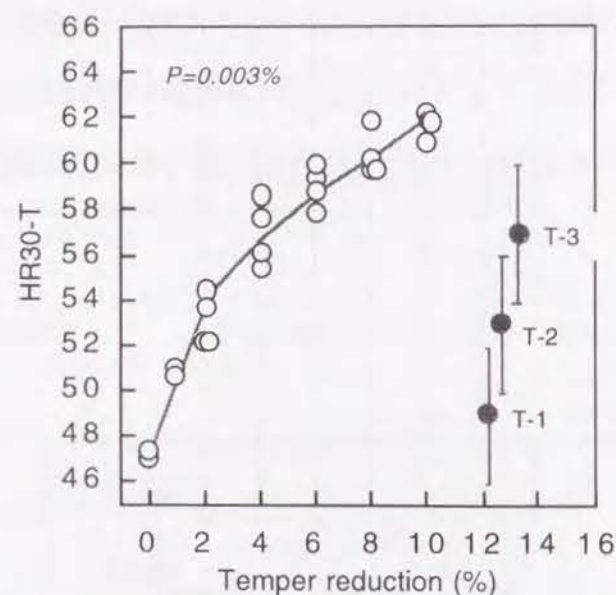


Fig.2-2 Relationship between the temper reduction and the hardness for the reflow-treated sample with P=0.003%.

## 2.4 考察

本研究により、他の品種に比べて焼鈍における粒成長が必ずしも充分でない缶用鋼板においても、Pを低減することによって、工業的にも意味のある程度に軟質化をはかることは可能であることがわかった。しかし、その機構は、Pの固溶強化が減少したからと単純に断じてよいであろうか。

佐柳ら<sup>5)</sup>は、C=0.02%, Mn=0.11%, P=0.003~0.015%, S=0.003%, Al=0.03%, N=0.002%という化学成分の鋼を用いて、機械的性質に及ぼすP量、捲取温度および焼鈍温度の影響を検討している。すなわち佐柳らは、試料を真空溶解で調製し、加熱炉で1050℃-30minの均熱処理を行った後熱間圧延し、常温まで空冷し、650℃および750℃という2水準の温度でそれぞれ60minの捲取り相当熱処理を行った。その後、75%の圧下率で冷間圧延を施された試料に、700℃および850℃という2水準の温度でそれぞれ1minの再結晶焼鈍を行い、400℃-3minの過時効処理を行った。最後に1.5%の伸び率で調質圧延を行った後、機械的性質を調査している。その結果、佐柳らはPを低減することが冷延鋼板の軟質化に有効であることを報告している。本研究と佐柳らの研究とは、冷間圧延圧下率(ひいては最終板厚)、リフロー相当熱処理の有無、対象とした機械的性質(引張試験と硬さ試験)において相違が見られるが、本研究でも、佐柳らと同様のP量の範囲において、缶用鋼板においても自動車用鋼板と同様にPの低減が軟質化に有効であるという結果が得られたことになる。

佐柳ら<sup>5)</sup>の実験結果をFig. 2-3およびFig. 2-4に示す。Fig. 2-3は1.5%調質圧延後の降伏強さに及ぼすPの影響を表すものであり、P量は少ないほど、捲取温度は高いほど、焼鈍温度は高いほど、それぞれ1.5%調質圧延後の降伏強さが低いことを示している。Fig. 2-4は調質圧延板のフェライト結晶粒度番号に及ぼすPの影響を表すものであり、P量は少ないほど、捲取温度は高いほど、焼鈍温度は高いほどそれぞれ調質圧延板の結晶粒サイズは大きい傾向を示している。



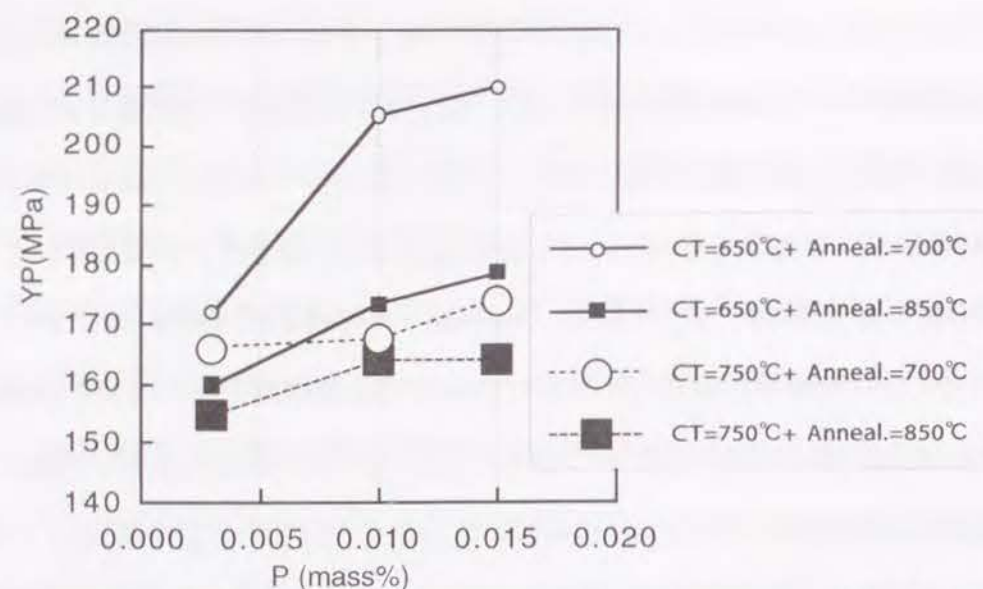


Fig.2-3 Relationship between the P content and the yield strength for the temper rolled sheets which hot coiling temperature is 650 and 750°C and the annealing temperature is 700 and 850°C by Sanagi et al <sup>5)</sup>.

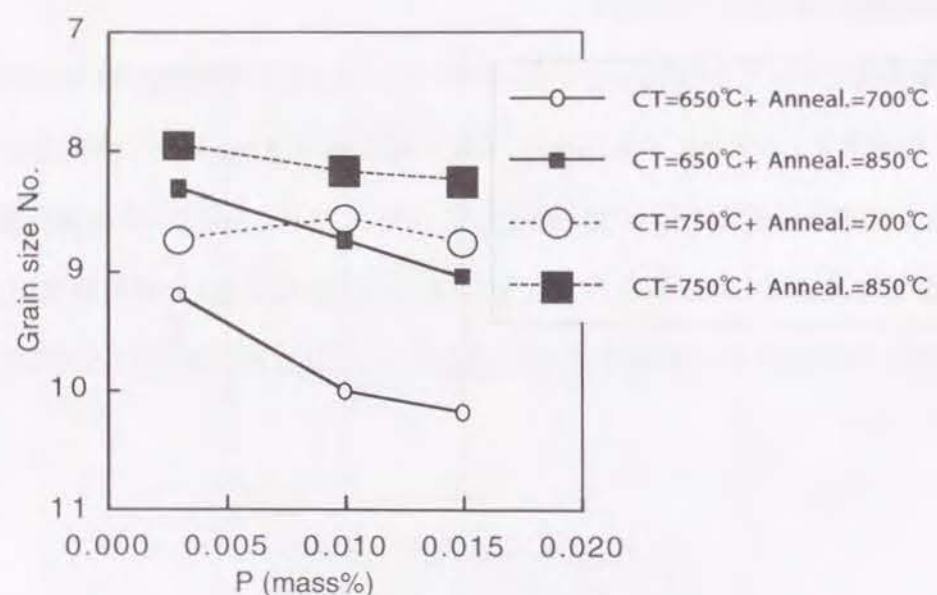


Fig.2-4 Relationship between the P content and the grain size for the temper rolled sheets which hot coiling temperature is 650 and 750°C and the annealing temperature is 700 and 850°C by Sanagi et al <sup>5)</sup>.

Pの低減による軟質化の機構を明らかにするために、佐柳ら<sup>5)</sup>の実験データを用いてHall-Petchのプロット<sup>6,7)</sup>を行った。

Fig. 2-5は、Fig. 2-3およびFig. 2-4のすべてのデータについて、調質圧延後の降伏強さに及ぼす $d^{-1/2}$ の影響を示したものである。Fig. 2-5において、正方形の記号は捲取温度650°Cのデータを、

丸の記号は捲取温度750°Cのデータを、それぞれ表している。また、黒塗り記号は焼鈍温度700°Cのデータを、白抜き記号は焼鈍温度850°Cのデータを、それぞれ表している。また、記号の大きさは、P量が0.003%、0.01%、0.015%と増すほど大きくなっている。そして、P=0.003%のデータを点線で、P=0.01%のデータを破線で、P=0.015%のデータを実線で、それぞれ結んでいる。

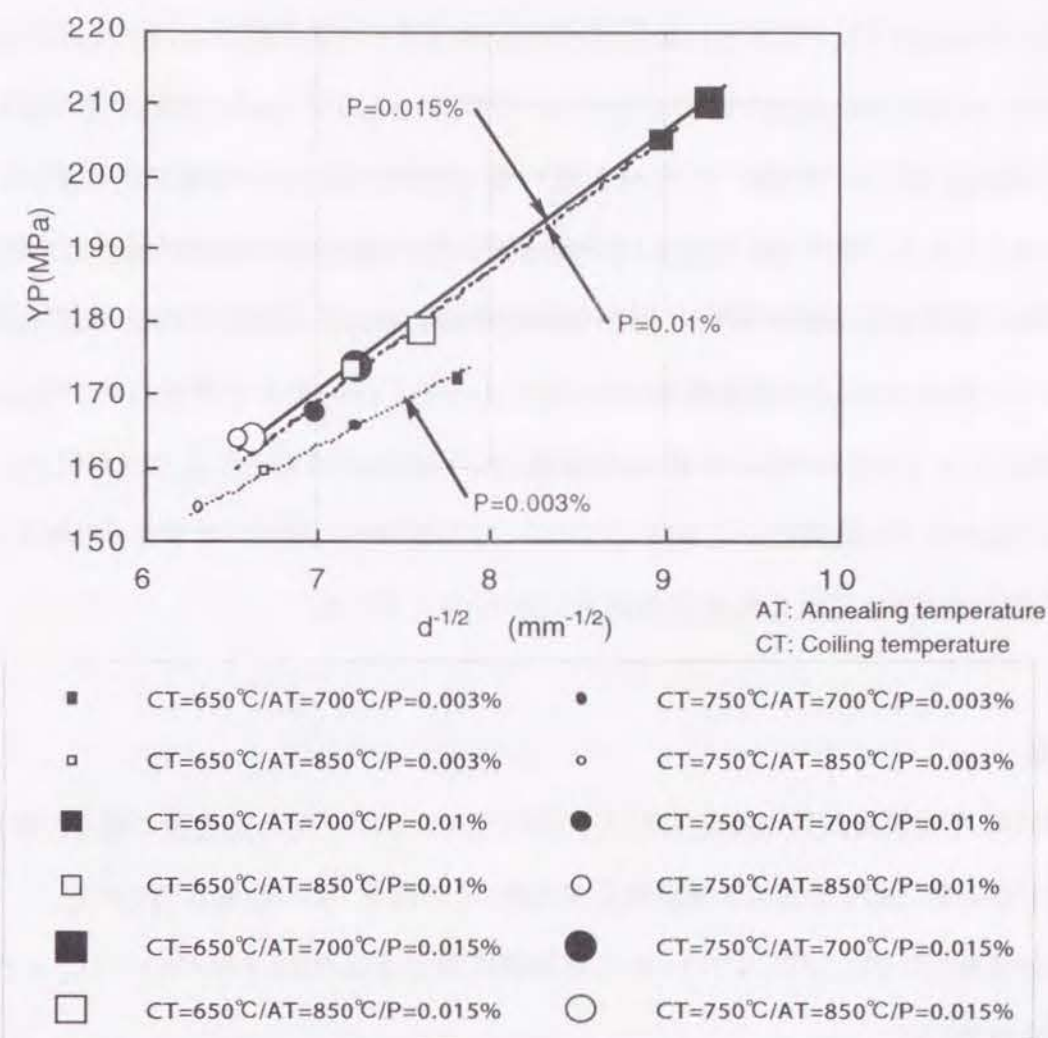


Fig.2-5 Relationship between the inverse square root of grain diameter and the yield strength.

Fig. 2-5より、P量が同じデータに着目すると、捲取温度および焼鈍温度の異なる4つの調質圧延後の降伏強さのデータは、捲取温度および焼鈍温度によらずほぼひとつの直線に載り、その勾配は約 $18\text{MPa}/\text{mm}^{-1/2}$ となって、Morrison<sup>8)</sup>の結果である $18.1\text{MPa}/\text{mm}^{-1/2}$ とよく一致する。また、捲取温度は高いほど、焼鈍温度は高いほどそれぞれ調質圧延後の降伏強さが低い理由は、焼鈍後の結晶粒サイズが大きくなることに起因するものと考えられる。



しかし、同じくFig. 2-5より、P量が異なる調質圧延後の降伏強さのデータはひとつの直線には載らず、P量によって異なる縦軸切片を持つことがわかる。すなわち、捲取温度および焼鈍温度が一定の場合、P量が減少するにつれて、 $d^{1/2}$ の値が小さくなる(すなわち結晶粒サイズが大きくなる)だけでなく、調質圧延後のYP対 $d^{1/2}$ バランスの直線が低YP側にシフトする。

P量が減少するにつれて、調質圧延板の $d^{1/2}$ の値が小さくなる(すなわち調質圧延板の結晶粒サイズが大きくなる)ことは、Pは粒界に集まりやすい元素であるので、Pが少ないとSolute drag効果が小さくなり、焼鈍時の粒成長が容易になるためではないかと考えられる。また、P量が減少するにつれて、調質圧延後のYP対 $d^{1/2}$ バランスが低YP側にシフトすることは、固溶強化の減少に起因するものと考えられる。増井<sup>9)</sup>は、低炭素リムド鋼を用いてPの強化能の粒径効果と固溶効果とを分離しており、固溶強化によるPの強化能を1%あたり72.0kgf/mm<sup>2</sup>と評価している。本研究におけるP=0.015%とP=0.003%との差を増井の式にあてはめると、YPの差の計算値はおよそ8.5MPaとなり、この値はFig. 2-5におけるP=0.015%の直線とP=0.003%の直線との差とほぼ等しい。

これらのことから、Pの低減によって鋼板のリフロー相当処理後の硬さが軟質化する理由は、固溶強化の減少および結晶粒の粗大化の両方に依ると考えられる。

## 2.5 結言

缶用鋼板の連続焼鈍技術を確立することを目的として、リフロー相当処理後の硬さの軟質化に及ぼすPの影響に関する知見を実験的に求めた。その結果、次の結論が得られた。

- (1) P量が低減されるにつれてリフロー相当処理後の硬さは低くなり、P量が0.02%以下のときその効果は著しい。
- (2) P量を0.003%程度まで低減し、調質圧延圧下率を適正に選べば、リフロー相当処理後の硬さがT-1級の調質度を得ることも可能である。
- (3) Pの低減によって鋼板のリフロー相当処理後の硬さが軟質化する理由は、固溶強化の減少および結晶粒サイズの粗大化の両方に依ると考えられる。

## 参考文献

- 1) 足立逸次:鉄と鋼, 20(1934)p.851
- 2) K.Miyakusu, Y.Uematsu and K.Hoshino: Trans.ISIJ, 26(1986)p.228
- 3) C.E.Lacy and M.Gensamer: Trans.ASM, 32(1944)p.88
- 4) 牧正志:第143・144回西山記念技術講座[日本鉄鋼協会](1992)p.53
- 5) 佐柳志郎、河野彪、中島浩衛、加藤弘、関根寛:私信
- 6) E.O.Hall: Proc.Phys.Soc., 64B(1951)p.747
- 7) N.J.Petch: J.Iron Steel Inst., 174(1953)p.25
- 8) W.B.Morrison: Trans.Am.Soc.Met., 59(1966)p.824
- 9) 増井浩昭:東京大学学位論文「リン添加高強度冷延鋼板の開発に関する研究」(1988)p.78



### 第3章 軟質化に及ぼすNの影響

#### 3.1 緒言

薄鋼板の軟質化をはかるためには、まずその化学成分を検討しなければならない。しかし、第2章で述べたように、缶用鋼板の品質全体に占める機械的性質の重要性は、自動車用冷延鋼板のそれに比べると相対的に小さいので、不純物元素低減のためにあまりコストをかけることは望ましくない。したがって、成分検討の対象となるのは、簡便な溶銑予備処理および製鋼反応だけで低減できる固溶強化型不純物元素、すなわちC、PおよびNだけと考えられる。

Nの低減が缶用鋼板の軟質化に有効であることは、経験的に容易に類推される<sup>1)</sup>。Nは代表的な固溶強化元素であり<sup>2,4)</sup>、その一方、AINの形態で存在する場合には再結晶や粒成長を抑制することが知られている<sup>5,6)</sup>。しかし、Nを低減した場合に、Total Nのうちの固溶N量とAINとして析出したN量(以下、N as AIN量)との比率が硬さに及ぼす影響は必ずしも明らかでない。また、Pickering<sup>2)</sup>はフェライトに固溶するNの降伏強さに及ぼす影響を定量的に示したが、硬さへの影響については言及していない。Nehrenberg<sup>7)</sup>は、 $N > \text{約} 70 \text{ ppm}$ の場合について、NがロックウェルC硬さ(HRC)に及ぼす影響を定量的に示している。しかし、この場合のHRCは約30~51の範囲にあり、これは缶用鋼板に換算すると調質度DR-8を越える超硬質の範囲であり、軟質缶用鋼板に適用することはできない。久々湊<sup>8)</sup>は、連続焼鈍された軟質缶用鋼板の硬さに及ぼすNの影響を初めて詳細に研究し、焼鈍板の固溶Nの低減が軟質化に有効であることを定量的に示した。しかしそのメカニズムは必ずしも明らかでなく、固溶Nの所定レベルまでの低減が連続焼鈍後に達成されればよいのか、連続焼鈍の前に達成されていなければならないのかは明確でない。

そこで本章では、 $N \leq 35 \text{ ppm}$ の場合のN量が連続焼鈍された缶用鋼板のベーキング相当処理後の硬さの軟質化に及ぼす影響、およびその存在形態を実験的に検討した。なお、通常、缶用鋼板の調質度は、製造業者から出荷される時点、すなわち冶金的に言えばリフロー処理後の硬さによって、第1章のTable 1-1のように決定されるが、Nは時効硬化を起こす元素なので、本章ではリフロー相当処理後の硬さでなく、より軟質化に不利なベーキング相当処理後の硬さを、評価の対象とした。ベーキング相当処理後の硬さが調質度T-1を満足する冶金的条件を実験室的に



明らかにしておけば、実機製造においてリフロー処理後の硬さを調質度T-1にすることは容易である。

### 3.2 試料および実験方法

150kg真空溶解炉でN量の異なる3種類の低炭素Alキルド鋼の供試材を溶製し、铸造した。本供試材は、できるだけ軟質の鋼板の製造条件を検討するために、C量が真空脱ガスの軽処理で実現可能な下限に近い約0.02%、P量は0.01%以下となるように、それぞれ溶製された。Table 3-1はその化学成分を示す。ここでのNの分析方法は、不活性ガス搬送融解熱伝導法による。これらの供試材に、Table 3-2に示される条件に従って、さらに実験室で熱間圧延、酸洗、冷間圧延、連続焼鈍、調質圧延、およびベーキング相当処理を施した。

Table 3-1 Chemical composition of samples (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Al	N
0.018	0.015	0.20	0.004	0.004	0.053	0.0013
0.018	0.015	0.20	0.002	0.001	0.044	0.0024
0.018	0.015	0.20	0.004	0.001	0.052	0.0035

Table 3-2 Experimental conditions

Vacuum melting	150kg Vacuum furnace Ingot 50kg × 3
Hot rolling	Reheating : 1250°C (1523K) 1050°C (1323K) Finishing temperature: 930°C (1203K) Finishing thickness: 2.7mm
Coiling treatment	650°C (923K) - 60min (3600s) + Furnace cooling
Cold rolling	Reduction 88% Final thickness: 0.32mm
Annealing	Annealing: 720°C (993K) - 50s + Overaging: 400°C (673K) - 120s
Temper rolling	Reduction: 1.0%
Baking treatment	220°C (493K) - 30min (1800s)

熱間圧延としては、鋳片を1050℃または1250℃で40min加熱後、板厚2.7mmまで圧延し、空冷した。その仕上げ温度は930℃であった。その後、650℃での捲取りを模擬するために、電気炉で650℃-60min保持し炉冷する捲取り相当の熱処理を行った。冷間圧延は板厚0.32mmまで行った。

焼鈍としては、連続焼鈍をシミュレートするために、720℃の塩浴中で50sの再結晶焼鈍ののち、400℃の塩浴中で120sの過時効処理を行った。調質圧延は、実験室の4段調質圧延機(表面ブライツ仕上、ワークロール径105mm、無潤滑)によって施した。その後、220℃の油浴に30min (1,800s)浸漬するベーキング相当処理を施した。これは、製缶業者における塗装の乾燥工程を模擬したものである。その後、スーパーフィシャル・ロックウェル硬さHR30-Tの測定を行った。参考のため1%調質圧延ままの試料の硬さ試験および引張り試験も行った。

### 3.3 実験結果

Fig. 3-1は、1%調質圧延まま、およびベーキング相当処理(220℃-30min)後の硬さに及ぼすTotal N量および熱延加熱温度の影響を示す。N量が低いほど、1%調質圧延後およびベーキング相当処理後の硬さは低い傾向が認められる。しかし、熱延加熱温度が1050℃の場合のN量に対する調質圧延後の硬さの依存性は小さい。また、同じN量水準で比較すると、熱延加熱温

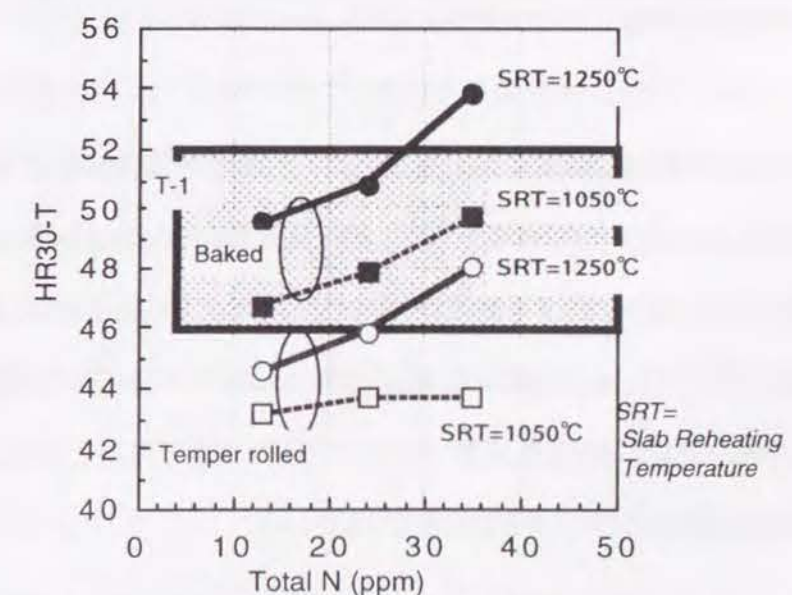


Fig.3-1 Relationship between total N and the hardness as temper rolled and as baked, for the slab reheating temperature=1050°C and 1250°C.



度の低い方が軟質である。いずれにしてもTotal Nが約30ppm以下であれば、鋼板のベーキング相当処理後の硬さはT-1の範囲(HR30-T:49±3)内にある。したがって、このような成分および製造条件によれば、調質度T-1の軟質缶用鋼板を低炭素Alキルド鋼から連続焼鈍法で製造することが可能であることがわかる。

Fig. 3-2は、720℃-50s焼鈍板のフェライト結晶粒度に及ぼすTotal N量および熱延加熱温度の影響を示す。焼鈍板の結晶粒度のTotal N量および熱延加熱温度に対する依存性は、Fig. 3-1に示した調質圧延後の硬さと同様の傾向を示している。

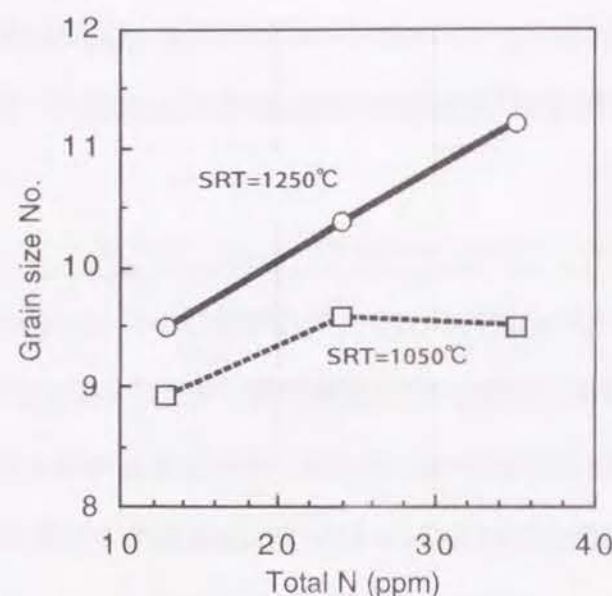


Fig.3-2 Relationship between total N and the grain size for the annealed sheets with the slab reheating temperature =1050°C and 1250°C.

Fig. 3-3は熱延板の固溶N量に及ぼすTotal N量および熱延加熱温度の影響を示す。ここで、固溶N量は、熱延板のAINを抽出残滓法で定量し、酸可溶N量からN as AIN量を差し引くことによって求めた。介在物などの形で存在する酸非可溶Nが無視できない場合には、凝固後のAINの析出や溶解に関与するNはTotal Nではなく、酸可溶Nであるので、固溶Nの算出に際しては酸可溶Nを用いた。AINの分析法は臭素・メタノール法によった。Fig. 3-3より、熱延板の固溶N量もFig. 3-1に示した調質圧延後の硬さと似た傾向を示している。

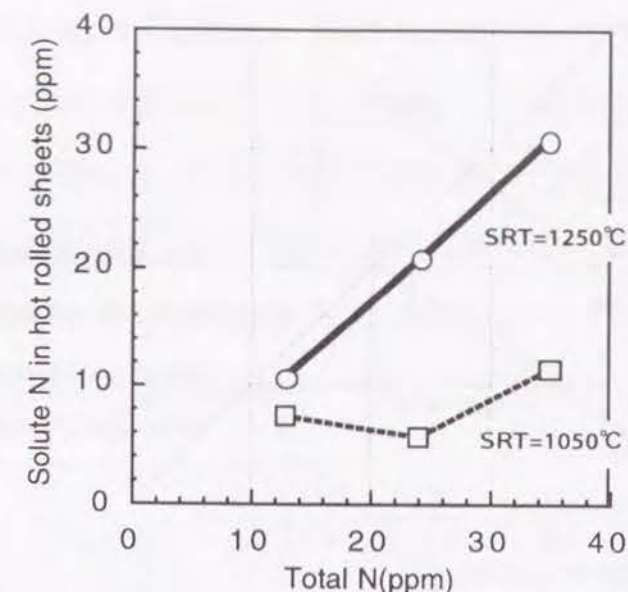


Fig.3-3 Relationship between total N and the amount of solute N in hot rolled sheets which slab reheating temperature was 1050°C and 1250°C.

### 3.4 考 察

#### 3.4.1 N低減による軟質化の機構

Fig. 3-1からスラブ再加熱温度の低下およびTotal Nの低減が調質圧延後の硬さおよびベーキング相当処理後の硬さの軟質化に有効であることがわかったが、Fig. 3-2およびFig. 3-3からは、それがNによる固溶強化の緩和によるものか、焼鈍後の結晶粒の粗大化によるものかは明らかでない。

Fig. 3-4は1%調質圧延後およびベーキング相当処理(220℃-30min)後の硬さに及ぼす焼鈍後の結晶粒度の影響を示す。この図から、1%調質圧延後硬さ、およびベーキング相当処理後硬さのいずれも、スラブ再加熱温度に関わらず焼鈍後の結晶粒度と直線的関係にあることがわかる。さらに厳密を期するために、1%調質圧延板の降伏強さについてHall-Petchのプロット<sup>9,10)</sup>を行った。dは平均結晶粒径(mm)を表す。その結果をFig. 3-5に示す。熱延板の固溶N量はFig. 3-3のように広い範囲で変化しているのも、もし1%調質圧延板の降伏強さが固溶強化で支配されるならば、Fig. 3-5のプロットはばらつくはずであるが、1%調質圧延板の降伏強さはスラブ再加熱温度に依らずd<sup>1/2</sup>で整理できる。したがって、Total Nの低減およびスラブ再加熱温度の低下による1%調質圧延板およびベーキング相当処理板の軟質化は、固溶強化の緩和でなく、焼鈍後の結晶粒の粗大化によるものと考えられる。



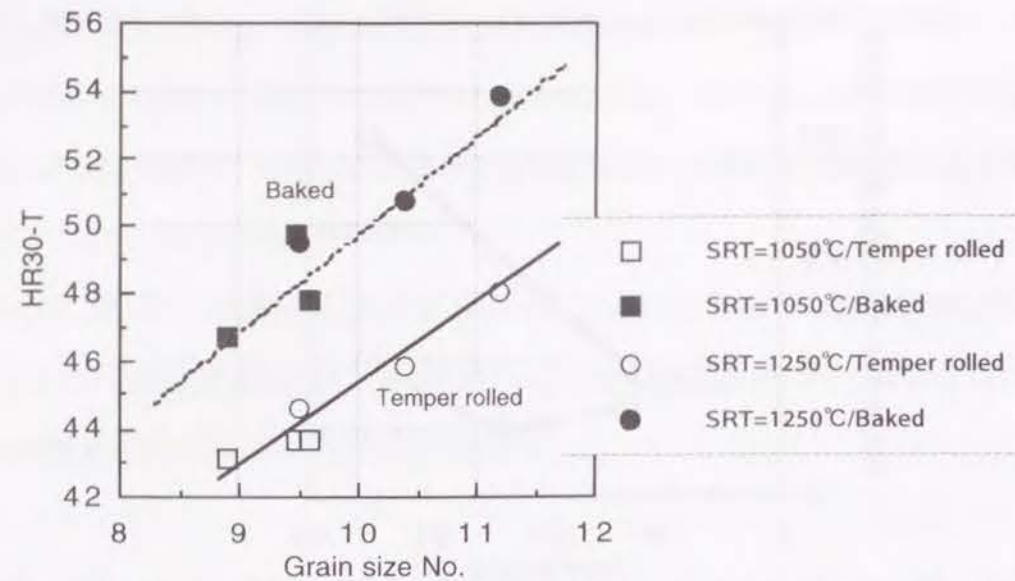


Fig.3-4 Relationship between grain size and the hardness as temper rolled and as baked for the samples with slab reheating temperature =1050°C and 1250°C.

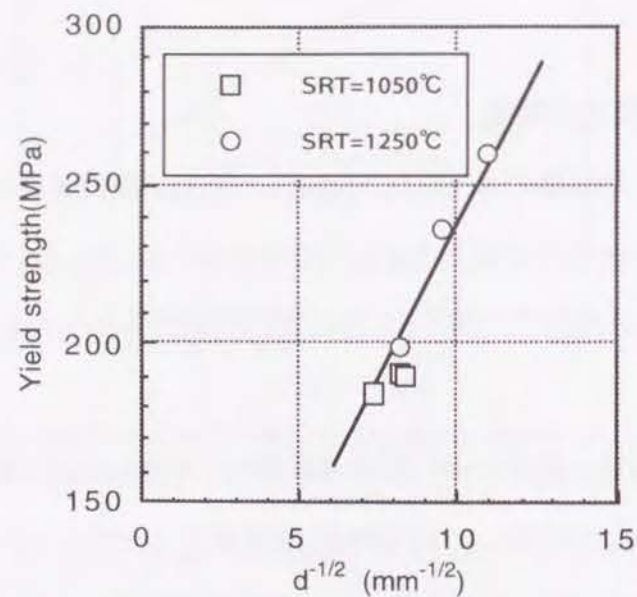


Fig.3-5 Relationship between yield strength and  $d^{-1/2}$  of temper rolled sheet (Hall-Petch plotting).

では焼鈍後の結晶粒の粗大化の原因は何であろうか。

Fig. 3-6は、焼鈍後の結晶粒径 $d$ に及ぼす熱延板の固溶Nの影響と、1%調質圧延板の降伏強さに及ぼす熱延板の固溶Nの影響とを合わせて示した図である。この図から、焼鈍後の結晶粒径および1%調質圧延板の降伏強さは、スラブ再加熱温度に依らず熱延板の固溶Nで整理できることがわかる。すなわち、熱延板の固溶Nが少ないほど焼鈍後の結晶粒径が大きく、それに

対応して1%調質圧延板の降伏強さは低下している。また、Fig. 3-7は、Fig. 3-6と同様にして、焼鈍後の結晶粒径 $d$ に及ぼす熱延板の固溶Nの影響と、1%調質圧延まま硬さおよびベーキング相当処理(220°C-30min)後硬さに及ぼす熱延板の固溶Nの影響とを合わせて示した図である。この図から、1%調質圧延まま硬さおよびベーキング相当処理(220°C-30min)後硬さも、スラブ再加熱温度に依らず熱延板の固溶Nで整理することが可能であり、それらの硬さの低下は熱延板固溶Nの低下とよく対応していることがわかる。

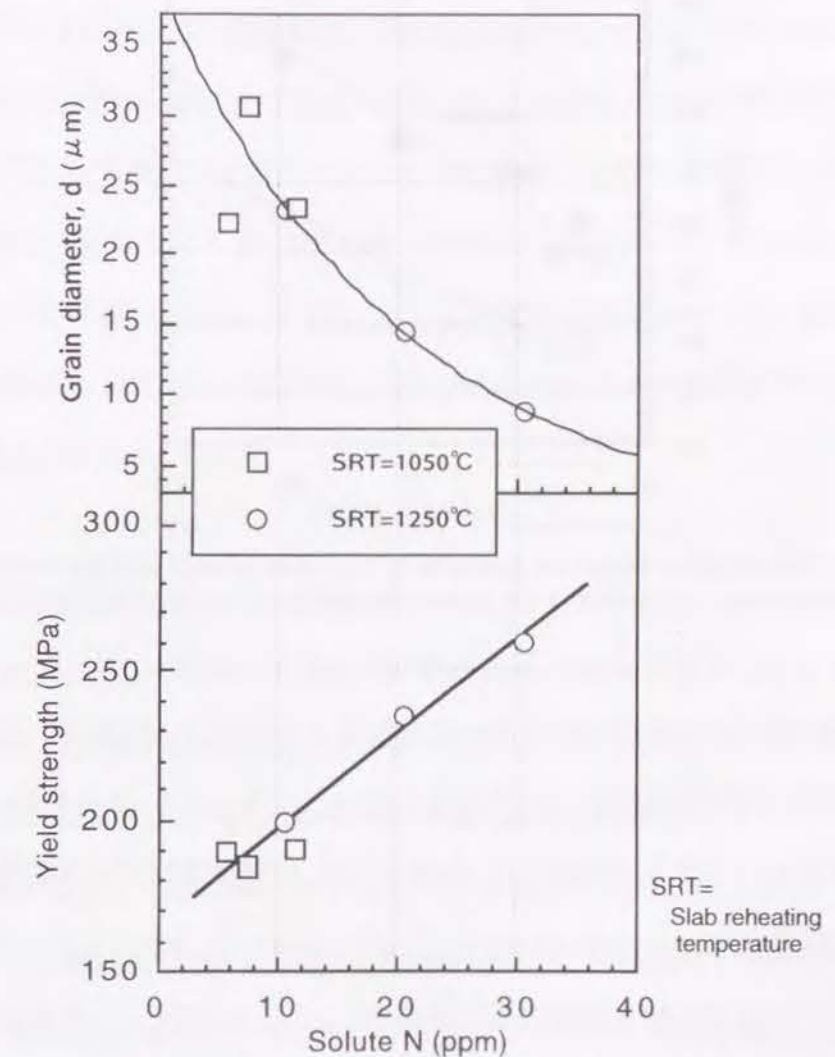


Fig3-6 Relationship between solute N in hot rolled sheets and the yield strength, and between solute N and the grain diameter.



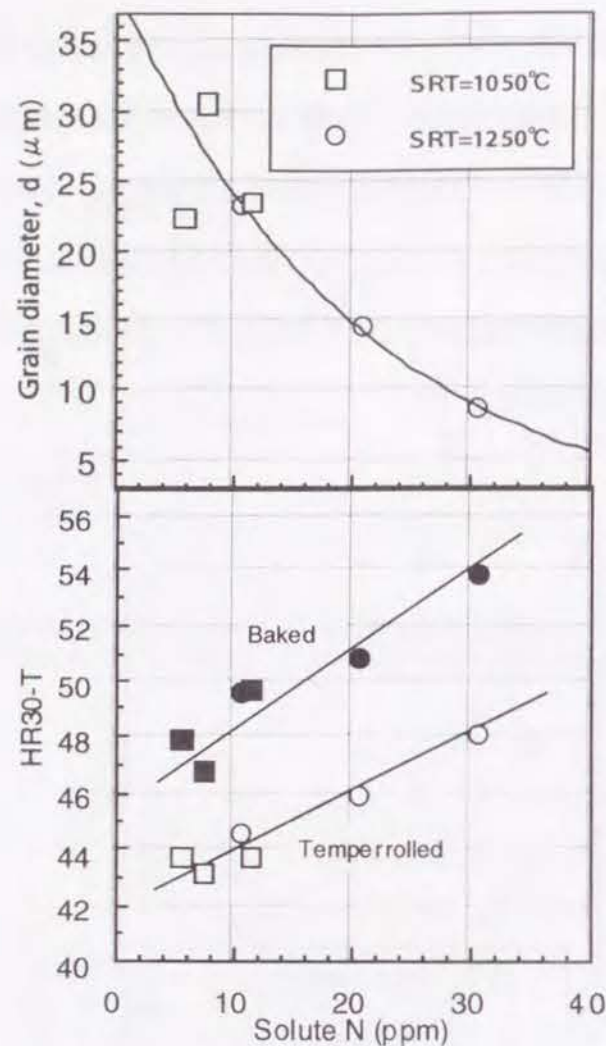


Fig3-7 Relationship between solute N in hot rolled sheets and the hardness, and between solute N and the grain diameter.

熱延板の固溶Nがバッチ焼鈍の時にAINとして析出することはよく知られている<sup>11)</sup>。連続焼鈍の場合は、加熱時間、均熱時間ともにバッチ焼鈍よりはるかに短いため、連続焼鈍中にAINが析出することはバッチ焼鈍ほど容易ではないが、水井ら<sup>12)</sup>は、加熱速度10℃/sの加熱過程において、約700℃を越えると急速にAINの析出が始まることを報告している。また、Englら<sup>13)</sup>は、730℃-45sの連続焼鈍においても、AINの析出が起こることを報告している。したがって、本実験の720℃-50sの焼鈍においても、固溶Nの少なくとも一部分は焼鈍中にAINとして析出していると考えられる。

一般に微細な析出物は、ピン止め効果によって再結晶粒の成長を阻害することが知られている<sup>14)</sup>。すなわち粒成長が停止する時の平均結晶粒半径 $\bar{R}$ は、ピン止め力となる分散粒子の半径を $r$ 、その体積分率を $f$ とすると、次式で表される<sup>14)</sup>。

$$\bar{R} = \beta \cdot (r / f) \quad (1)$$

ここで $\beta$ は定数である。

AINはこのようなピン止め力を持つ粒子であり、析出物サイズが小さいほど、また体積分率が大きいほど、そのピン止め力は大きい<sup>15,16)</sup>。たとえば、鈴木ら<sup>17)</sup>は、Total Nを焼鈍前にすべてAINとして析出させた場合、その量が少ないほど電子顕微鏡観察におけるAINの総断面積 $\Sigma SiNi$ が小さく、したがって焼鈍後のフェライト結晶粒が大きくなることを報告し、 $\Sigma SiNi$ は体積分率 $f$ と単調増加の関係にあるので、Total Nの影響は析出物によるピン止め力を通して粒径を支配していると論じている。

焼鈍の前に析出したAIN、つまり熱延板中に存在するAINのサイズは、10～300nmと比較的大きいが<sup>18)</sup>、焼鈍時に析出するAINのサイズは、冷間圧延の歪で導入された微小なプリズマティック転位ループ<sup>19)</sup>が析出サイトとなるため、3～5nmと非常に微細である<sup>20)</sup>。したがって、熱延板の固溶Nから焼鈍時に形成されるAINは、熱延板で既に析出していたAINに比べて大きいピン止め力を持ち、粒成長を強く妨げることになる。以上のことから、熱延板の固溶Nが少ないほど焼鈍板の結晶粒径が大きい理由は、それをいわば「原料」にして形成されるAINの体積分率 $f$ が小さく、ピン止め力が小さくなるためと考えられる。

### 3.4.2 低温スラブ再加熱の冶金学的意味

Fig. 3-3において、加熱温度が1250℃の場合、熱延板中のTotal N量のほぼ全量が熱間圧延後固溶状態にあり、熱延板の固溶NはTotal N量に比例している。一方、加熱温度が1050℃の場合には、熱延板の固溶N量が低く、しかもTotal N量に対する依存性は小さい。すなわち、1050℃という低温加熱の場合、Total N量の増加は主に熱延板中のAINの析出量を増加させ、熱延板の固溶N量の増加には結び付いていない。これは、鋳片の冷却過程で析出したAINが、1050℃加熱の場合にはほとんどオーステナイト中に再固溶せず、1250℃加熱の場合にはほぼ全量近くオーステナイトに再固溶すること、さらに熱延後の捲取り温度が650℃と低温であるため、捲取り後の冷却中にフェライトからのAINの析出が起こりにくいためと考えられる。

参考のために、Leslie<sup>21)</sup>によるオーステナイト中のAINの溶解度積

$$\log[Ai][N] = -6770/T + 1.033 \quad (2)$$

T: 温度 (K), [Ai]: 固溶Ai濃度 (mass%), [N]: 固溶N濃度 (mass%)



を用いて、Al=0.05%、N=35ppmの場合について、平衡状態における固溶N量を種々の温度について計算した結果をFig. 3-8に示す。中澤<sup>22)</sup>は、熔融状態から冷却されることによって一旦析出したAINの再溶解における溶解量と溶体化温度との関係は、式(2)とよく一致すると報告しているので、Fig. 3-8は、スラブの再加熱温度と再加熱中の固溶N量との関係を表しているとみなすことができる。Fig. 3-8より、再加熱温度1130℃以上ではNの全量がオーステナイト中に固溶しているのに対し、1050℃では約半分しか固溶していないことから、上記の推定は妥当と思われる。

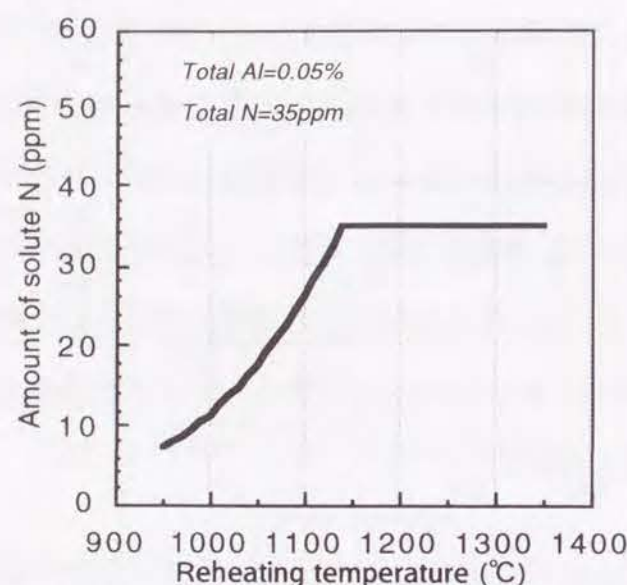


Fig.3-8 Relationship between solute N and slab reheating temperature estimated by Leslie's equation.

### 3.4.3 Nに関わる製造条件の決定指針

Fig. 3-7によれば、前述のように調質圧延後、およびベーキング相当処理後の硬さは、スラブ再加熱温度にかかわらず、いずれも熱延板の固溶N量で整理することができる。したがって、軟質缶用鋼板の製造条件を決定するに際し、製鋼の吹き止めN量(Total N)、Al量および熱延のスラブ再加熱温度は、それぞれがベーキング相当処理後の硬さに及ぼす影響を検討しなくても、熱延板の固溶N量が所定範囲に入るように決定されればよい。本研究の成分および連続焼鈍条件の場合、ベーキング相当処理後の調質度T-1級(HR30-T=49±3)を得るには、熱延板の固溶Nは、5ppm単位に丸めると約15ppm以下であればよい。

久々湊らの研究<sup>8)</sup>では固溶Nの所定レベルまでの低減が連続焼鈍後に達成されればよいの

か、連続焼鈍の前に達成されていなければならないのかが明確でなかった。しかし、上記の軟質化機構の検討から明らかになったように、固溶Nが焼鈍の前、すなわち熱延終了時点で約15ppm以下に低減されていることが、T-1級の軟質缶用鋼板を得るための条件となる。

### 3.5 結言

連続焼鈍された缶用鋼板のベーキング相当処理後の硬さの軟質化に及ぼすN量およびその存在形態の影響を実験的に検討し、以下のことがわかった。

- (1) Total N量を低減すること、およびスラブ再加熱温度を低下させることが、ベーキング相当処理後の硬さの軟質化に有効である。
- (2) 軟質缶用鋼板の1%調質圧延後およびベーキング相当処理後の硬さは、他の条件が同じであれば、Total N量およびスラブ再加熱温度に関わらず、熱延板の固溶Nで整理することができ、その量の少ないほど軟質となる。
- (3) 特に調質度T-1級のベーキング相当処理後硬さを得るためには、熱延板の固溶Nを約15ppm以下に抑えることが必要である。
- (4) 熱延板の固溶N低減によるベーキング相当処理後の硬さの軟質化効果は、固溶強化の緩和ではなく、焼鈍時に析出するAIN量が少なくなる結果、焼鈍時の粒成長に対するピン止め効果が緩和されて焼鈍後の結晶粒が粗大化することで説明することができる。

### 参考文献

- 1) 東洋鋼鉄株式会社、ふりきとティンフリースチール、アグネ、東京、(1970)p.101
- 2) F.B.Pickering: Towards Improved Toughness and Ductility, Climax Molybdenum Co., Connecticut, (1971)p.9
- 3) 今井勇之進: 鋼の物性と窒素、アグネ技術センター、東京、(1994)p.55
- 4) 沖村利昭、中島義夫、福井克則: 日新製鋼技報, 63(1990)p.99
- 5) 鉄鋼と合金元素(上)、日本学術振興会製鋼第19委員会編、誠文堂新光社、東京、(1966)p.637
- 6) R.L.Solter and C.W.Beattie: Trans.AIME,191(1951)p.721



- 7) A.E.Nehrenberg, P.Payson and P.Lillys: Trans.ASM, 47(1955)p.785
- 8) 久々湊英雄、泉山禎男、角南秀夫、柳島章也、中里嘉夫、小原隆史: 川崎製鉄技報、14(1982)p.466
- 9) E.O.Hall: Proc.Phys.Soc., 64B(1951)p.747
- 10) N.J.Petch: J.Iron Steel Inst., 174(1953)p.25
- 11) F.G.Wilson and T.Gladman: International Materials Reviews, 33(1988)p.221
- 12) 水井直光、岡本篤樹: 住友金属, 41(1989)p.493
- 13) B.Engl and E.J.Drewes: Technology of Continuously Annealed Cold-Rolled Sheet Steel, Proc. Symposium on Technology of Continuously Annealed Cold-Rolled Sheet Steel, ed. by R.Pradhan, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pa., USA(1984) p.123
- 14) 西沢泰二: 鉄と鋼, 70(1984)p.1984
- 15) 牧正志: 第143回・第144回西山記念技術講座[日本鉄鋼協会](1992)p.53
- 16) 牧正志: 熱処理, 29(1989)p.278
- 17) 鈴木輝男、小林英男、細谷佳弘、下村隆良: 鉄と鋼, 69(1983)p.S1360
- 18) 川崎宏一、加藤弘: 日本金属学会誌, 49(1985)p.928
- 19) E.Furubayashi: J.Phys.Soc.Japan, 27(1969)p.130
- 20) 古林英一、遠藤紘、吉田秀彦: 金属材料技術研究所研究報告, 17(1974)p.225
- 21) W.C.Leslie, R.L.Rickett, C.L.Dotson and C.S.Walton: Trans.ASM, 46(1954)p.1470
- 22) 中澤吉、秋末治、札幌和彦、織田昌彦: 鉄と鋼, 74(1988)p.1509

## 第4章 熱延板の固溶N低減に及ぼすAlの影響

### 4.1. 緒言

前章で述べたように、低炭素Alキルド鋼を用いて軟質缶用鋼板を製造するには、熱延板の固溶Nを十分低減することが重要である<sup>1,2,3)</sup>。そのためには、(1)スラブ再加熱温度を1050℃程度まで下げる<sup>3)</sup>、(2)熱間圧延の捲取り温度を700℃以上に上げる<sup>4)</sup>、(3)Total Nを15ppm以下程度にまで下げておく<sup>2,5)</sup>、のいずれかが満足されていなければならない。

一般にスラブの再加熱温度が低いほど、熱間圧延の仕上温度は低下するが、通常、仕上温度は $A_{r3}$ 変態点以上が必要とされるので、上記のようなスラブの低温再加熱は、熱損失の十分小さい一部の熱間圧延工場でのみ実施可能である。また、他の鋼種をも圧延しなければならない連続熱間圧延工場の作業効率からも、スラブ加熱温度の制約は望ましいとは言えない。次に捲取温度を上げることは、炭化物の塊状化をまねき、耐蝕性やフランジ加工性を劣化させる問題がある<sup>6)</sup>。また、Total Nを15ppm以下にまで低減することは、前章で述べた「簡便な溶銑予備処理および製鋼反応だけで低減できる範囲を超えており、製鋼工程のコスト上昇をもたらしてしまう問題がある。

そこで本章では、Total Al量を増加させることによって、Total N量を15ppm程度以下としたり、上記のようなスラブの低温再加熱を行わなくても、熱延板の固溶N量を十分低減できるか否かを検討するために、熱延板の固溶N量に及ぼすTotal Al量およびTotal N量の影響を実験的に検討した。

### 4.2. 熱延板の固溶N量に及ぼすTotal Al量の影響

#### 4.2.1 試料および実験方法

300kg真空溶解炉でTotal Al量の異なる6種類の低炭素Alキルド鋼の供試材を溶製し、鑄造した。Table 4-1はその溶鋼の化学成分の分析結果を示す。ここでのNの分析方法は、不活性ガス搬送融解熱伝導法によった。これらの供試材は、Table 4-2に示される条件に従って、さらに実験室で熱間圧延、酸洗、捲取り相当熱処理を施した後、化学分析に供した。



Table 4-1 Chemical composition of sample ingots.(mass%)

Name	C	Si	Mn	P	S	Al	N
RE-1	0.042	0.017	0.25	0.016	0.015	0.052	0.0036
RE-2	0.041	0.017	0.25	0.016	0.015	0.096	0.0054
RE-3	0.042	0.016	0.25	0.016	0.015	0.127	0.0039
RE-4	0.041	0.016	0.25	0.016	0.015	0.159	0.0046
RE-5	0.042	0.016	0.25	0.016	0.015	0.193	0.0042
RE-6	0.042	0.016	0.25	0.016	0.015	0.278	0.0038

Table 4-2 Experimental conditions.

Vacuum melting	300kg Vacuum furnace Cast into 6 ingots.
Hot rolling	Reheating temperature: 1150, 1200, 1250°C (1423, 1473, 1523K) Reheating soaking time: 60min(3600s) Finishing temperature: 893-919°C(1166-1192K) mean=906.1°C(1179.1K) Finishing thickness: 2.0mm
Heat treatment for coiling	600°C-60min(873K-3600s) + Furnace cooled
Analysis of N and AlN	N: acid soluble N, by wet chemical analysis N as AlN: by wet chemical analysis Solute N: defined as [N] - [N as AlN]

熱間圧延のスラブ再加熱温度は、1150℃、1200℃、1250℃の3水準とした。

本章の実験は、熱間圧延コイルの最も温度の低い部位、すなわちAINの最も析出しにくい部位でも熱延板の固溶Nを十分低減できる技術の開発を目的とするので、650～700℃で巻き取られたコイルの最も温度の低いコイル外側および幅方向端部の温度が経験的に600℃前後とされることから、捲取り相当熱処理温度は600℃に決定した。

捲取り相当熱処理後の試料に湿式化学分析を施すことにより、酸可溶NおよびAINの量を測定した。介在物などの形で存在する酸非可溶Nが無視できない場合には、凝固後のAINの析出や溶解に関与するNはTotal Nではなく、酸可溶Nであるので、ここでは酸可溶Nを測定した。また、以後の議論も、Total Nではなく、酸可溶Nについて行う。AINの分析法は臭素・メタノール法によった。固溶N量は、酸可溶N量からAINとして存在するN(以下N as AlN)量を減じることにより求

めた。

#### 4.2.2 実験結果

Fig. 4-1は、上記のようにして測定された熱延板の固溶Nに及ぼすスラブ再加熱温度およびTotal Al量の影響を示す。スラブ再加熱温度が1150℃の場合、熱延板の固溶NはTotal Alの増加とともにほぼ直線的に低下し、Total Al=0.16%前後以上ではほぼ0となる。スラブ再加熱温度が1200℃、1250℃の場合には、1150℃の結果を再加熱温度の差に応じて高Total Al側へシフトさせた傾向を示す。

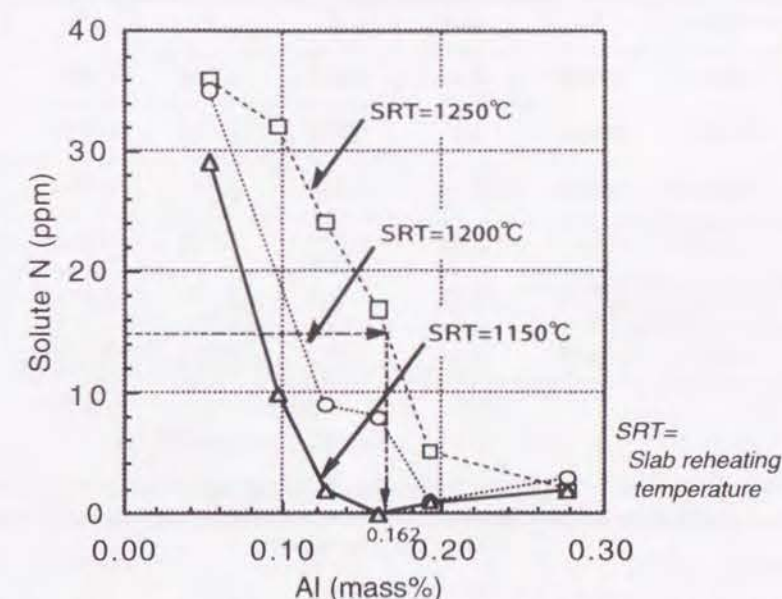


Fig.4-1 Relationship between the total Al and the solute N in hot rolled sheets which slab reheating temperature is 1150, 1200, and 1250°C.

このことから、Total Al量を増加させることによって、スラブの低温再加熱を行わなくても、熱延板の固溶N量を十分低減することは可能であることがわかる。例えば、本実験に用いられたTotal N量が約40ppmの試料についても、スラブ再加熱温度が1250℃の場合には、Total Al量が約0.162%以上であれば、熱延板の固溶Nは15ppm以下に抑えられる。



4.3. 熱延板の固溶N量に及ぼす酸可溶N量の影響

4.3.1 試料および実験方法

300kg真空溶解炉でN量の異なる6種類の低炭素Alキルド鋼の供試材を溶製し、 castingした。Table 4-3は、その溶鋼の化学成分の分析結果を示す。ここでのNの分析方法も、不活性ガス搬送融解熱伝導法によった。これらの供試材は、Table 4-4に示される条件に従って、さらに実験室で熱間圧延、酸洗、捲取り相当熱処理を施した後、化学分析に供した。分析方法は前の実験と同様である。

Table 4-3 Chemical composition of sample ingots.(mass%)							
Name	C	Si	Mn	P	S	Al	N
RF-1	0.043	0.019	0.24	0.015	0.016	0.054	0.0012
RF-2	0.043	0.019	0.24	0.015	0.016	0.054	0.0026
RF-3	0.043	0.019	0.24	0.015	0.016	0.054	0.0035
RF-4	0.043	0.019	0.24	0.015	0.016	0.054	0.0070
RF-5	0.043	0.019	0.24	0.015	0.016	0.054	0.0148
RF-6	0.043	0.019	0.24	0.015	0.016	0.054	0.0195

Table 4-4 Experimental conditions.	
Vacuum melting	300kg Vacuum furnace Cast into 6 ingots.
Hot rolling	Reheating temperature: 1250℃(1523K) Reheating soaking time: 60min(3600s) Finishing temperature: 951-985℃(1224-1258K) Finishing thickness: 3.0mm Air cooled after finishing
Heat treatment for coiling	Temperature: room temperature, 650, 700, 750℃ (923, 973, 1023K) Holding time: 60min(3600s)

4.3.2 酸可溶N量の実験結果

Fig. 4-2は、熱延板の固溶Nに及ぼす酸可溶N量および捲取り相当熱処理温度の影響を示す。酸可溶N量が多いほど、および捲取り相当熱処理温度が低いほど、熱延板の固溶Nは多い。特に相当熱処理温度が650℃以下の場合には、熱延板の固溶N量は酸可溶N量にほぼ比例する。

このことから、熱延板の固溶Nを低減するには、酸可溶N量の小さい方が望ましいことがわかる。

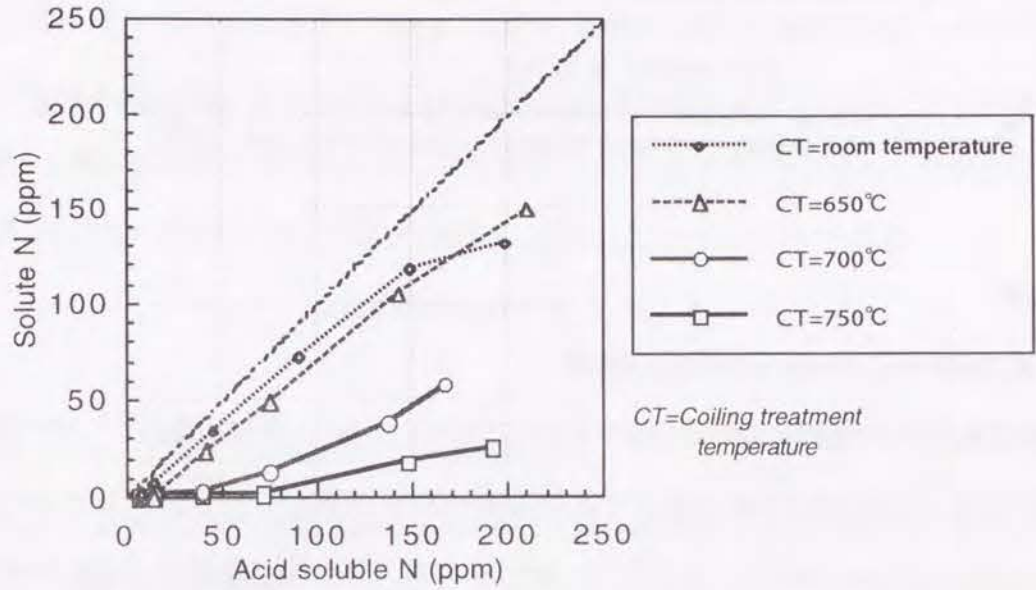


Fig.4-2 Relationship between the acid soluble N and the solute N in hot rolled sheets with the coiling treatment temperature=650, 700, and 750℃.

Fig. 4-3は、N as AlN量に及ぼす酸可溶N量および捲取り相当熱処理温度の影響を示す。酸可溶N量が多いほど、および捲取り相当熱処理温度が高いほど、N as AlN量は多い。酸可溶N量が50ppm以下の範囲、すなわち軟質缶用鋼板に用いられる実用的鋼の酸可溶N量の範囲においては、捲取り相当処理温度700℃と750℃との差は見られない。また、捲取り相当処理を行っていない試料においても有意な量のAlNの析出が見られることは興味深い。たとえば、酸可溶N=約40ppmの鋼であれば、捲取り温度がいくら低くても、約10ppmのNはAlNとして析出するものと推定される。



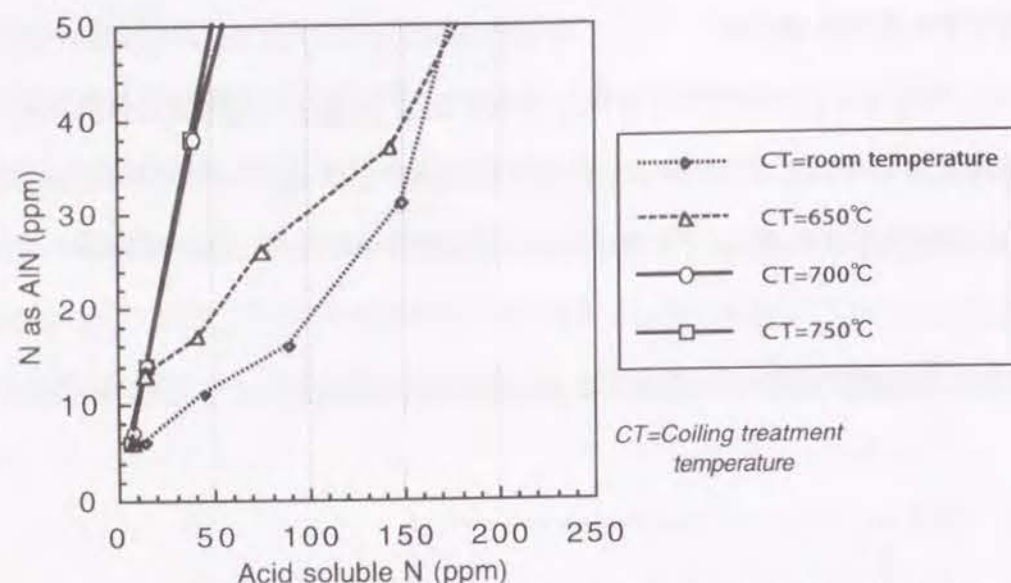


Fig.4-3 Relationship between the acid soluble N and the N as AlN in hot rolled sheets with the coiling treatment temperature=650, 700, and 750°C.

#### 4.4. 考察

##### 4.4.1 高Total Alによる固溶N低減の機構

連続鋳造後の冷却過程におけるAINの析出については、多くの研究がある<sup>7-14)</sup>。オーステナイト域での析出はフェライト域のそれに比べて速度論的にきわめて遅い<sup>7-10)</sup>。しかし、オーステナイト域の中では低温ほどAINの析出が早く<sup>7,9,10,12)</sup>、またSが存在すると、MnSを核としてAINが複合析出するため、Sが多いほど析出は相対的に速くなる<sup>8)</sup>。フェライト域でのAINの等温析出挙動は、オーステナイト単相域でのそれよりはるかに短時間側(数分で50%以上析出)に寄ったC曲線を示す<sup>15)</sup>が、これはオーステナイト単相域のC曲線とは異なって、フェライト中の析出と $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態との効果が重なった結果と言われている<sup>16)</sup>。フェライト単相域では、温度が低いほどAINの析出は遅く、550℃以下ではほとんど無視し得る<sup>17)</sup>。したがって、熱間圧延のための再加熱前のスラブ中のNは、量的には大部分がAINとして析出し、そのAINの量や形態が熱間圧延前の熱履歴によって多少変化しているものと考えられる。

これらのAINの全部または一部は、熱間圧延の加熱中に再溶解する。その再溶解の速度は、Total Al量、酸可溶N量、加熱温度、およびAINの初期寸法に依存するが<sup>15,18)</sup>、Mayrhofer<sup>15)</sup>によれば、AINの初期寸法が大きく、加熱温度が1105℃と低いという再溶解速度の遅い場合でさえ、Total Al量に関わらず約10min(600s)以内に、AINはその加熱温度の平衡固溶量まで再溶解す

る。また、中澤ら<sup>19)</sup>は、熔融状態から冷却されることによって一旦析出したAINの再溶解における溶解量と溶体化温度との関係は、Leslieら<sup>20)</sup>が求めた「Apparent solubility product」の式(後出式(1))とよく一致すると報告している。

したがって、低炭素Alキルド鋼のスラブ中のAlとNとは、スラブが加熱炉から抽出される時には加熱温度における平衡状態に達して、AIN、固溶Nおよび固溶Alに分配され、それらの量はLeslieら<sup>20)</sup>の式で記述できると考えられる。

このうち、再加熱されたスラブ中の固溶Nと固溶Alの一部(または全部)は、加熱炉抽出から仕上げ圧延機の最終スタンド通過までのオーステナイト温度域、およびラン・アウト・テーブル突入から捲取り後のコイル冷却終了までのフェライト温度域で、再びAINとして析出する。こうしてコイルが室温に到達した後に最終的に残った固溶Nが熱延板の固溶Nにほかならない。したがって、熱間圧延の終了したコイルにおけるNの存在形態は、次式のように3つに分けられる。

$$\text{acid-soluble N} = N_A + N_B + N_C$$

ここで、

$N_A$  = N as AlN(スラブ再加熱時の未溶解AIN)

$N_B$  = N as AlN(加熱炉抽出から捲取り後のコイル冷却終了までに析出したAIN)

$N_C$  = 熱延板の固溶N

前述のようにTotal Alの増加に伴って熱延板の固溶Nが減少する機構としては、論理的に、

(1)  $N_A$ が増加する。

(2)  $N_B$ が増加する。

(3)  $N_A$ ,  $N_B$ の両方が増加する。

の3通りが考えられる。実際にはこのうちのどれが起こっているのだろうか。

Leslieら<sup>20)</sup>によれば、オーステナイト中のAINの溶解度積は次式で与えられる。

$$\log[Al][N] = -6770/T + 1.033 \quad (1)$$

また、簡単な化学量論などから次の関係が求められる。

$$[Al] + (Al \text{ as AlN}) = \text{Total Al} \quad (2)$$

$$[N] + (N \text{ as AlN}) = \text{acid-soluble N} \quad (3)$$

$$(Al \text{ as AlN}) / (N \text{ as AlN}) = 27/14 \quad (4)$$



正確のために、Total Alとしては溶鋼分析値(Table 4-1)を、酸可溶NとしてはAINの分析に用いられた試料の酸可溶N分析値をそれぞれ用いて、上記の連立方程式を解くと、Table 4-5が得られる。この表は、Leslieの溶解度積から評価されたスラブ再加熱中の固溶N量に及ぼすTotal Al量および再加熱温度の影響を表している。なお、Table 4-5に示される酸可溶N量がTable 4-1に示される溶鋼のN量と異なる値を示す試料が一部にあるのは、分析方法の違いや酸非可溶Nの存在などによるものと思われる。

Table 4-5 Estimated solute N during slab reheating soaking from Leslie's solubility product.

Total Al	[Estimated solute N] / [analyzed acid-soluble N], in ppm		
	Slab reheating temperature		
	1150℃ (1425K)	1200℃ (1475K)	1250℃ (1525K)
0.052%	37 / 40	41 / 41	49 / 49
0.096%	20 / 38	Casting failure	41 / 45
0.127%	15 / 38	22 / 37	31 / 43
0.159%	12 / 36	18 / 37	25 / 39
0.193%	10 / 36	14 / 34	20 / 37
0.278%	7 / 36	10 / 37	14 / 39

Table 4-5において、Total Al量の増加とともに再加熱中の固溶N量の計算値が減少するのは、 $N_A$ (スラブ段階で存在したN as AIN)が増加することを表している。

Fig. 4-4a,bおよびcは、Table 4-5におけるそれぞれ再加熱温度1150℃、1200℃ および1250℃の計算結果を、本研究の実験結果(Fig. 4-1の再加熱温度1150℃、1200℃ および1250℃のデータ。捲取り相当熱処理温度は600℃)と比較して示したものである。もし、上記 $N_B$ (加熱炉抽出から捲取り後のコイル冷却終了までに析出したN as AIN)の寄与が無視できるならば、両者は一致するはずである。Fig. 4-4a,bおよびcにおいて、スラブ再加熱中の固溶N量の計算結果と捲取り後のコイル冷却終了後の固溶N量の実験結果とは、いずれもTotal Al量とともに減少し、 $N_A$ がTotal Al量とともに増加することを表している。しかし、両者の間にはずれ( $N_B$ に相当)が存在し、その量は5～15ppm、平均すると約10ppm程度である。

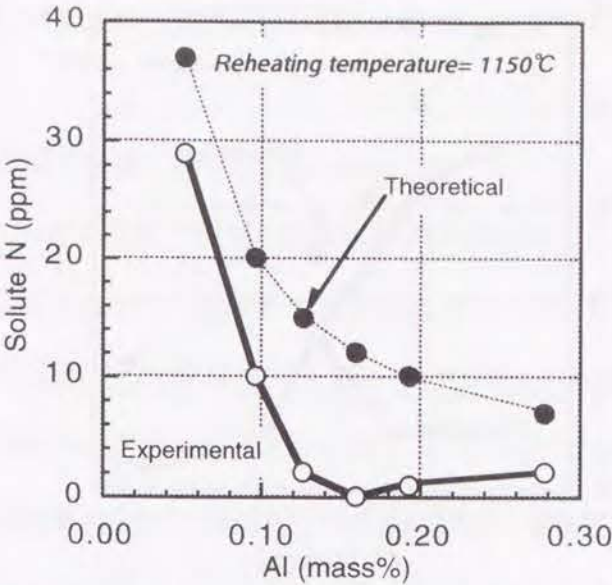


Fig.4-4a Comparison of experimental and theoretical values of solute N in hot rolled sheets.

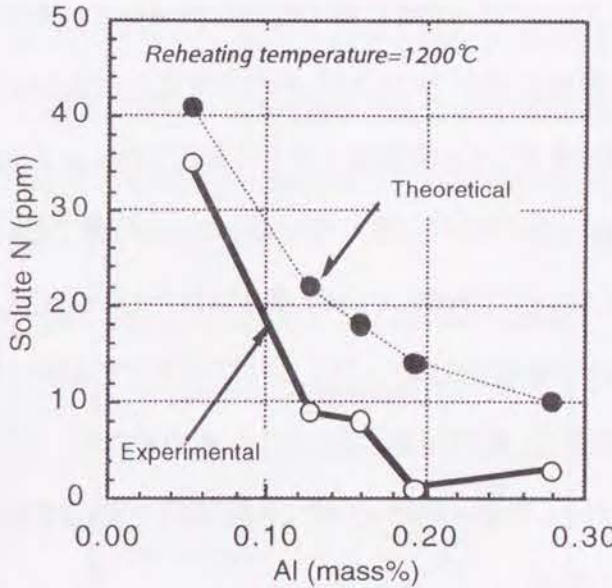


Fig.4-4b Comparison of experimental and theoretical values of solute N in hot rolled sheets.



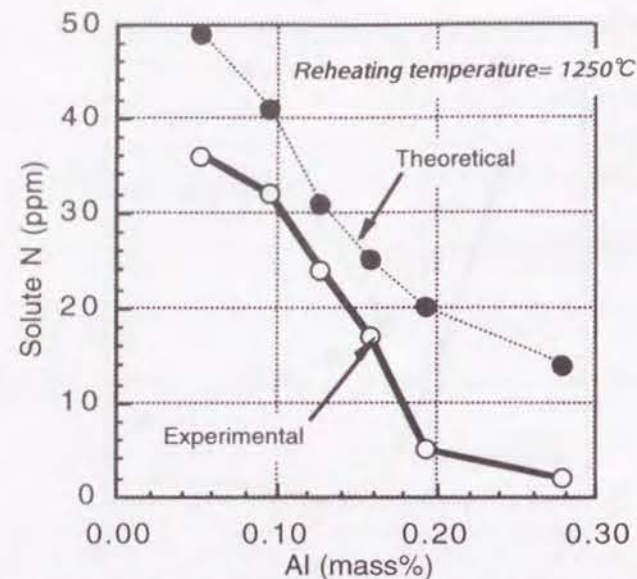


Fig. 4-4c Comparison of experimental and theoretical values of solute N in hot rolled sheets.

以上のことから、Total Alの増加に伴って熱延板の固溶Nが減少する機構としては、 $N_B$ はTotal Alによらずほぼ5～15ppmの範囲にあり、主として $N_A$ が増加することによるものと考えられる。

$N_B$  (加熱炉抽出から捲取り後のコイル冷却終了までに析出したN as AlN)の寄与が、5～15ppm程度であることは、Fig. 4-3において、酸可溶N=約40ppmの鋼であれば、捲取り温度がいくら低くても、約10ppmのNはAlNとして析出していると推定されたことと符合し、興味深い。過飽和固溶体からのフェライト中での等温析出においては、550℃以下でのAlNの析出は無視できるとされているので<sup>17)</sup>、上記の現象は、熱間圧延においては、古典的な均一核生成<sup>21,22,23)</sup>以外に、転位<sup>24)</sup>や過剰空孔<sup>25)</sup>などをサイトとしてオーステナイト域でも短時間で析出するAlNが存在することを示唆するのではないかとと思われる。

#### 4.4.2 高Total Alの工業的意義

本研究の知見を応用すると、与えられた酸可溶N量とスラブ再加熱温度とに対して、軟質缶用鋼板を連続焼鈍法で製造するのに必要なTotal Al量を計算できるという可能性が示唆される。

前述のように、軟質缶用鋼板を低炭素Alキルド鋼から連続焼鈍法で製造するには、熱延板の固溶Nを15ppm以下に制御することが重要である<sup>5,6)</sup>。酸可溶N=約40ppmの場合、前述のように、捲取り温度がいくら低くても、約10ppmのNはAlNとして熱間圧延工程中に析出する。したがって、

熱間圧延の終了したコイルにおける酸可溶N (Total量40ppm)は存在形態別に次のように分配される。

$$N_A (\text{スラブ段階で存在したN as AlN}) \geq 15\text{ppm}$$

$$N_B (\text{その後の冷却過程で析出したN as AlN}) = 10\text{ppm}$$

$$N_C (\text{固溶N}) \leq 15\text{ppm}$$

スラブ再加熱段階で固溶するN量は $N_B + N_C$ であるので、 $N_B + N_C$ の値とスラブ再加熱温度を(1)式に代入すると、再加熱中の固溶Al量が求められる。また、 $N_A$ の値を(4)式に代入すると、再加熱中のAl as AlNの量が求められる。さらにこれらを(2)式に代入することによって、Total Alの必要量が計算される。

Fig. 4-5の"Theoretical"の曲線は、このようにして計算されたTotal Alの必要量とスラブ再加熱温度との関係を示したものである。同図の"Experimental"の点は、Fig. 4-1の熱延板の固溶N実験データから読み取られた固溶N=15ppmに対応するTotal Al量を、比較のために示したものである。両者はよく一致している。したがって、この図の"Theoretical"の曲線より上の領域においては、捲取温度に関わらず熱延板の固溶Nが15ppm以下に制御されることになる。

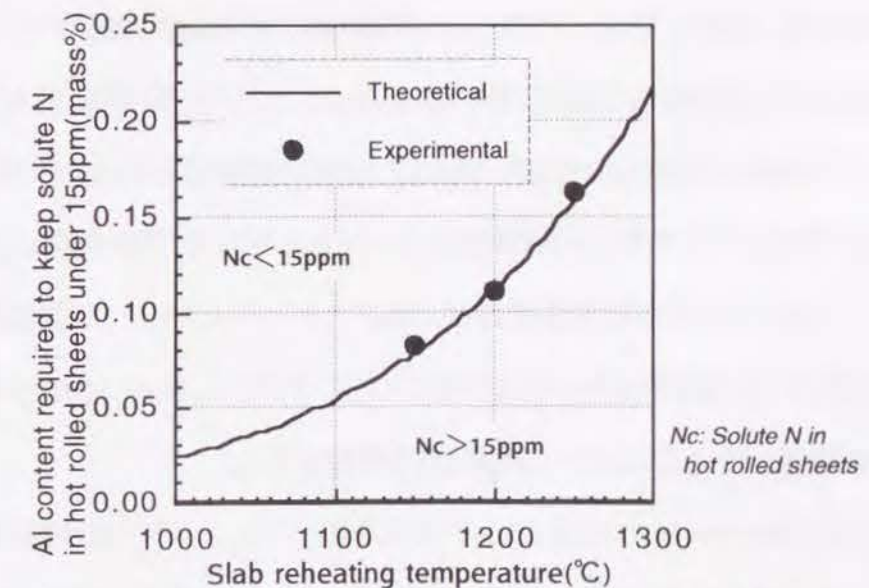


Fig. 4-5 Al content required to keep solute N in hot rolled sheets under 15ppm.



ただし、上記の計算においては、 $N_B=10\text{ppm}$ と仮定したが、厳密には、 $N_B$ のうちオーステナイト温度域で析出する量は、上述のように種々の因子に依存する<sup>7,14)</sup>ので、成分、熱延パススケジュール、搬送テーブル上の移動時間など多くの操業条件に依存すると考えられる。また、ラン・アウト・テーブル突入から捲取り後のコイル冷却終了までのフェライト温度域で析出するN as AINについても多くの研究がある。下村ら<sup>26)</sup>はPがAINの析出を促進すると報告し、Englら<sup>7)</sup>、潮田ら<sup>27,28,29)</sup>、および松津ら<sup>30)</sup>はAlがAINの析出を促進するとしている。C量は、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を通してAINの析出に大きい影響を及ぼす<sup>7,16)</sup>。 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態で導入されるらせん転位が析出サイトとなるという報告もある<sup>31)</sup>。したがって、ラン・アウト・テーブル突入から捲取り後のコイル冷却終了までのフェライト温度域で析出するN as AIN量は、成分、仕上げ圧延後段のパススケジュール、仕上温度、冷却開始のタイミングおよび温度、ラン・アウト・テーブルの冷却パターン、捲取り後の局所的冷却速度など多くの操業因子に依存すると考えられる。

したがって、与えられた酸可溶N量とスラブ再加熱温度とに対して、軟質缶用鋼板を連続焼鈍法で製造するのに必要なTotal Al量を予測することを実用化するには、今後さらに詳細な研究が必要である。

前述の熱間圧延コイルにおけるNの存在形態のうち、 $N_A$ のスラブ段階で存在したN as AINの量が小さい場合には、捲取温度を上げて $N_B$ の加熱炉抽出から捲取り後のコイル冷却終了までに析出するN as AINの量を増加させる必要がある。しかし、 $N_A$ がTotal Al量、酸可溶N量およびスラブ温度から平衡論的に決まるのに対し、 $N_B$ は上述のように操業条件に大きく依存する。特に、巻き取られた後の熱延コイルの局所的冷却速度は、長手方向の先端部・尾部および幅方向の両端部において大きく、その差は捲取温度が高いほど大きい。したがって、高温捲取りによって $N_B$ の量を増すことは、コイル内に熱延板の固溶N量のばらつきを生じ、長手方向の先端部・尾部および幅方向の両端部が中心部に比べて硬質となる問題がある。

逆に、Fig. 4-5の“Theoretical”の曲線より上の領域を用いて $N_A$ のスラブ再加熱時の未溶解AINの量を十分確保することは、コイルの全長、全幅にわたって均質な硬さが得られる効果がある。

#### 4.5. 結論

軟質缶用鋼板を低炭素Alキルド鋼から連続焼鈍法で製造するにあたり、Total Al量を増加させることによって、スラブの低温再加熱を行わなくても、熱延板の固溶N量を十分低減できるか否かを検討するために、熱延板の固溶N量に及ぼすTotal Al量および酸可溶N量の影響を実験的に検討した。その結果次のことがわかった。

- (1) Total Al量を増加させることによって、酸可溶N量を15ppm程度以下としたり、スラブの低温再加熱を行わなくても、熱延板の固溶N量を十分低減することは可能である。例えば、酸可溶N量が約40ppm、スラブ再加熱温度が1250℃の場合は、Total Al量が約0.162%以上であれば、熱延板の固溶Nは15ppm以下に抑えられる。
- (2) 熱延板の固溶Nを低減するには、酸可溶N量の小さい方が望ましい。
- (3) 捲取り温度が低くても、加熱炉抽出から捲取り後のコイル冷却終了までの間に析出するAINが存在する。加熱炉抽出から捲取り後のコイル冷却終了までの間に析出するAINの量は、実験室における酸可溶N=約40ppmの鋼(捲取り相当熱処理なし、および600℃)の場合、約5~15ppmであった。
- (4) Total Al量の増加が熱延板の固溶N量を低減させる理由は、主としてスラブ再加熱中のN as AINが増加することによると考えられる。
- (5) 与えられた酸可溶N量とスラブ再加熱温度に対して、軟質缶用鋼板を連続焼鈍法で製造するのに必要なTotal Al量を計算することができる可能性がある。



## 参考文献

- 1) 久々湊英雄、泉山禎男、角南秀夫、柳島章也、中里嘉夫、小原隆史: 川崎製鉄技報、14(1982)p.466
- 2) H.Takechi: Developments in the Annealing of Sheet Steels, Proc. International Symposium on Continuous Annealing sponsored by the TMS Ferrous Metallurgy Committee, ed. by R.Pradhan and I.Gupta, The Minerals Metals and Materials Society, Warrendale, Pa, USA(1991)p.3
- 3) 丸岡邦明、河野彪、佐柳志郎: 鉄と鋼、82(1996)No.9(掲載ページ未定)
- 4) B.Engl and E.J.Drewes: Technology of Continuously Annealed Cold-Rolled Sheet Steel, Proc. Symposium on Technology of Continuously Annealed Cold-Rolled Sheet Steel, ed. by R.Pradhan, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pa., USA(1984)p.123
- 5) 水井直光、岡本篤樹: 住友金属、41(1989)p.493
- 6) T.Obara, K.Sakata, K.Osawa, M.Nishida and T.Irie: Technology of Continuously Annealed Cold-Rolled Sheet Steel, Proc. Symposium on Technology of Continuously Annealed Cold-Rolled Sheet Steel, ed. by R.Pradhan, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pa., USA(1984)p.363
- 7) 松元孝、山田利郎: 鉄と鋼、73(1987)p.S1424
- 8) 潮田浩作、鈴木洋夫、小松肇、江坂一彬: 日本金属学会誌、59(1995)p.373
- 9) 佐柳志郎、松村義一、尾上泰光、加藤弘: 鉄と鋼、68(1982)p.S357
- 10) 松村義一、佐柳志郎、尾上泰光、加藤弘: 鉄と鋼、74(1988)p.1470
- 11) F.Vodopivec: J.Iron Steel Inst., 211(1973)p.664
- 12) 札幌和彦、秋末治: 鉄と鋼、66(1980)p.S362
- 13) T.Gladman and F.B.Pickering: J.Iron Steel Inst., 205(1967)p.653
- 14) N.E.Hannerz: Met.Sci.J., 2(1968)p.148
- 15) M.Mayrhofer: Berg.Huttenmann.Monatsh., 120(1975)p.312
- 16) T.Ichiyama, M.Koizumi, I.Yoshida, K.Watanabe and S.Nishiumi: Trans.Iron Steel Inst.Japan, 10(1970)p.429
- 17) P.Konig, W.Scholz and H.Ulmer: Arch.Eisenhuttenwes., 32(1961)p.541
- 18) K.Born and W.Koch: St.u.E., 72(1952)p.1268
- 19) 中澤吉、秋末治、札幌和彦、織田昌彦: 鉄と鋼、74(1988)p.1509
- 20) W.C.Leslie, R.L.Rickett, C.L.Dotson and C.S.Walton: Trans.ASM, 46(1954)p.1470
- 21) M.Volmer and A.Weber: Z.Physik.Chem., 119(1925)p.277
- 22) R.Becker and W.Doring: Ann.Phys., 24(1935)p.719
- 23) G.Borelius: Ann.Phys., 28(1937)p.507
- 24) 赤松聡、松村義一、瀬沼武秀、矢田浩、石川信二: 鉄と鋼、75(1989)p.933
- 25) F.G.Arieta and C.M.Sellars: Proceedings Int.Symposium on Low-Carbon Steels for the 90's, ed.by R.Asfahant and G.Tither, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pa., USA(1993)p.101
- 26) 下村隆良、小野賢、大沢紘一、松藤和雄: 鉄と鋼、68(1982)p.1228
- 27) 潮田浩作、小山一夫、高橋学: 鉄と鋼、76(1990)p.1536
- 28) 潮田浩作、田中晃、小山一夫: 材料とプロセス、2(1989)p.822
- 29) K.Ushioda, K.Koyama and M.Takahashi: ISIJ International, 30(1990)p.764
- 30) 松津伸彦、小山一夫、上原規正、潮田浩作、山田輝昭: 材料とプロセス、3(1990)p.788
- 31) 菅洋三: 私信



## 第5章 軟質化から見た低C低P鋼と通常C通常P鋼との比較

### 5.1 緒言

前章までに、缶用鋼板の軟質化に及ぼす成分の影響の検討対象であるC、PおよびNのうち、PおよびNの影響が明らかになった。残されたCについては、自動車用鋼板の場合は、軟質化および集合組織制御のいずれの観点からも、C量は少ない方がよいとされている。

しかし、缶用鋼板の場合、久々湊<sup>1)</sup>は「連続焼鈍で製造された $P=0.012\sim0.019\%$ の缶用鋼板にすずめっきを施す場合には、 $C=0.04\sim0.05\%$ 付近で最もリフロー相当処理後の硬さが軟質になり、Cが $0.02\%$ 以下になると、結晶粒径は大きくなるにもかかわらず、リフロー相当処理後の硬さが高くなった」という実験結果を報告し、その理由について「C量が低い場合には、過時効処理時のCの析出が遅れるので、過時効処理後に残存する固溶C量が増し、めっき時の時効硬化が増大したため」と考察を加えている。第1章で述べたように、めっき設備での熱履歴(特にリフロー(すず溶融)処理)が歪時効を進行させるので、缶用鋼板は製造直後であっても、既にある程度の歪時効硬化を起こしているという点が、缶用鋼板と自動車用鋼板との違いのひとつである。これが原因となって、缶用鋼板と自動車用鋼板とでは、軟質化に対する最適C量が異なる可能性があることを、久々湊らの研究は示唆していると考えられる。

缶用鋼板に最も代表的な鋼種は、C量が約 $0.05\%$ 、P量が $0.01\sim0.02\%$ の成分のものであるが、前章までの研究により、P量および熱延板固溶Nの低減が軟質化に有効かつ重要であることがわかった。缶用鋼板の軟質化に及ぼすC単独の影響は未検討であるが、自動車用鋼板では低C低P鋼( $C\leq 0.02\%$ 、 $P<0.01\%$ )が量産されているので、このような成分設計(低C低P鋼)で軟質缶用鋼板の製造が可能であれば、自動車用鋼板の鋼種と共通化できて都合がよい。なぜなら、実際の製鉄所においては、コスト削減の目的のため鋼種を集約し、できるだけ多くの品種、グレードの製品を共通の鋼種から作り分けることが望ましいからである。しかも、Pは溶銑予備処理によって $0.01\%$ 以下のレベルに低減可能であり、Cは真空脱ガス軽処理で $0.01\sim0.02\%$ 程度のレベルに低減が可能であり、いずれも比較的低コストで得られる成分なので、低C低P鋼は、自動車用鋼板にまして安価が求められる缶用鋼板に向いていると言える。



本研究の目的は、第1章で述べたように、連続焼鈍で製造可能な缶用鋼板の範囲を、より軟質の方向とより加工性の厳しい方向とに拡大する工業的な方法確立することにあるので、鋼種集約を前提に考えると、仮に缶用鋼板の軟質化に対する最適C量が久々湊らが指摘するように低C(C≒0.02%)でなく、通常C(C≒0.05%)に近いとしても、連続焼鈍される軟質缶用鋼板だけのために、C量は通常(C≒0.05%)でP量は低い(P<0.01%)という新しい鋼種を設けることは望ましくない。

そこで本章では、軟質化に対する化学成分の影響の検討の仕上げとして、冷間圧延まで実機設備で製造された材料を用いて、めっき時の歪時効硬化をも考慮した場合、低C低P鋼(C≒0.02%、P<0.01%)および通常Cアルミキルド鋼(C≒0.05%、P>0.01%)のいずれが軟質化に有利であるかを検討した。

## 5.2 試料および実験方法

供試材には、実機設備で溶製、連続鋳造、熱間圧延、酸洗、および冷間圧延を施された2種類の冷間圧延板(焼鈍されていないもの)を用いた。Table 5-1はその化学成分を、Table 5-2は熱間圧延条件、および冷間圧延後の板厚をそれぞれ示す。

Table 5-1 Chemical composition of samples. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Solute N
A	0.019	0.018	0.20	0.008	0.008	0.062	0.0022	0.0017
B	0.043	0.026	0.25	0.015	0.013	0.100	0.0041	0.0010

Remarks: Solute N was analyzed in hot rolled sheets.

Table 5-2 Hot rolling condition and cold reduced thickness.

	Hot rolling			Thickness
	RT	FT	CT	
A	1087℃	884℃	671℃	0.32mm
B	1255℃	886℃	671℃	0.32mm

RT=Slab reheating temperature FT=Hot finishing temperature CT=Hot coiling temperature

試料Bは、Al量を除けば最も代表的な缶用鋼板の成分(通常Cアルミキルド鋼)であり、試料Aは真空脱ガスの軽処理によりCが0.019%まで低減され、溶銑予備処理によりPおよびSが0.01%以下に低減された低C低P鋼である。これらのスラブは、実機の熱間圧延工場で、試料Aは1087℃、試料Bは1255℃にそれぞれ再加熱され、熱間圧延後、671℃で巻き取られた。これらをさらに、実機の冷間圧延工場で0.32mmまで圧延し、実験室での試料に供した。

これらの供試材に、Table 5-3に示される条件にしたがって、さらに実験室で焼鈍、調質圧延、リフロー(すず溶融)相当処理を施した。

Table 5-3 Experimental conditions

Annealing	Infrared furnace
	Soaking : 750℃ (1023K) - 60s
	Retard cooling: 5℃/s (5K/s) to 700℃ (973K)
	Primary cooling rate : 20℃/s (20K/s) or 100℃/s (100K/s) to overaging temperature
	Overaging : 350,400℃ (623,673K) - 0,30,60,120s
Temper rolling	Reduction 1%
Reflow treatment	260℃ (533K) - 9s

焼鈍としては、連続焼鈍を模擬するために、赤外線加熱/窒素ガス+水混合冷却方式の連続焼鈍シミュレータを用いて、750℃で60sの再結晶焼鈍ののち、700℃まで5℃/sの冷却速度で肩落とし冷却を行い、続いて20℃/sおよび100℃/sの2水準の一次冷却速度(連続焼鈍において、再結晶焼鈍完了後、鋼板を過時効処理温度まで冷却する速度)で、350℃および400℃の2水準の過時効処理温度まで冷却を行い、続いて0~120sの過時効処理を行った。これらの一次冷却速度、過時効処理温度および過時効処理時間の組合せは、種々の固溶C量の試料を得ることを目的として選んだものである。これらの試料は、実験室の4段調質圧延機(表面ブライト仕上、ワークロール径105mm、無潤滑)によって1%の調圧を施した後、すずめっきラインのリフロー(すず溶融)処理に相当する熱履歴を試料に与えるために、260℃の塩浴中で9s加熱した。

その後、前章と同様にスーパーフィシャル・ロックウェル硬さの測定を行った。参考のため引張試験も行った。

また、時効硬化に密接な関連を持つ侵入型固溶元素量を把握するため、1%調質圧延板の内



部摩擦係数 $Q^1$ を、逆さ吊りねじり振子型内部摩擦測定装置によって測定した。内部摩擦係数ピーク値 $Q^1_{max}$ をCおよびNのスネーク・ピークに分離する手法<sup>2)</sup>はよく知られている。また、固溶C量および固溶N量はそれぞれのスネーク・ピーク値に比例する<sup>3)</sup>ので、固溶量の絶対値を定量する比例係数も提案されている<sup>4)</sup>。しかし、Fe、C、N以外の元素を多量に含む実用鋼材の場合は、スネーク・ピークの移動やサブ・ピークの出現を無視することができず、Fe-C-Nの3元系合金について導かれた分離のアルゴリズムを商用鋼に適用することに意味がない。よって、本研究では敢えてCとNとを分離しない場合のスネーク・ピーク値 $Q^1_{max}$ を用いたので、 $Q^1_{max}$ の大小は固溶C量+固溶N量の大小を反映することになる。しかし、ひとつの鋼種の中での $Q^1_{max}$ の大小は固溶C量の大小を反映することになる。

### 5.3 実験結果

Fig. 5-1は、侵入型固溶元素量の影響を見るため、1%調質圧延板の内部摩擦係数 $Q^1_{max}$ とリフロー(すず溶融)相当処理後の硬さとの関係を2つの鋼種について比較した図である。この図から、固溶元素量(内部摩擦係数 $Q^1_{max}$ )が同じであれば、低C低P鋼のリフロー相当処理後の硬さは通常Cアルミキルド鋼に比べて軟質であることがわかる。

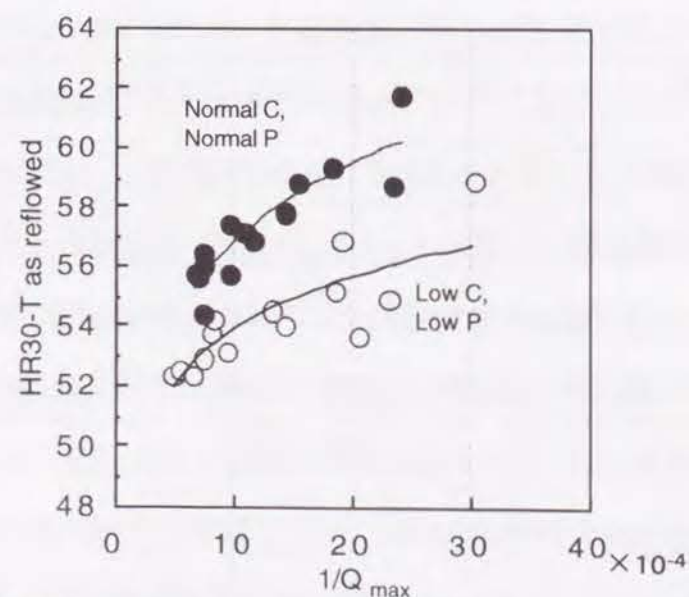


Fig.5-1 Relationship between the peak value of internal friction coefficient and the hardness as reflowed, in two kinds of steel.

したがって、十分な過時効処理により固溶元素量を低減しておけば、めっき後の歪時効硬化を考慮にいれてもなお、低C低P鋼の方が通常Cアルミキルド鋼より軟質化に有利であるといえる。

なお、焼鈍後のフェライト結晶粒度番号は、低C低P鋼が11.4、通常Cアルミキルド鋼が11.8であった。

### 5.4 考察

久々湊<sup>1)</sup>は、Fig. 5-2に示すように「連続焼鈍で製造された $P=0.012\sim0.019\%$ の缶用鋼板にすずめっきを施す場合には、 $C=0.04\sim0.05\%$ 付近で最も軟質になり、Cが $0.02\%$ 以下になると、結晶粒径は大きくなるにもかかわらず硬さが高くなった」という実験結果を報告し、その理由について「過時効処理時のCの析出が遅れて、めっき時の時効硬化が増大した」とためと考察を加えている。

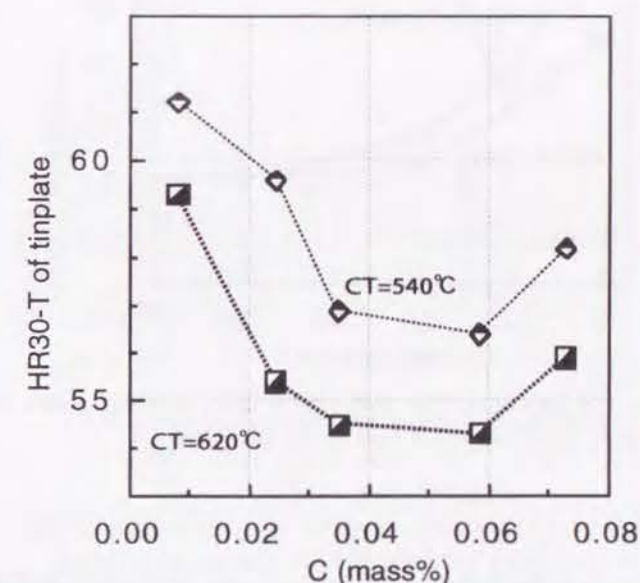


Fig.5-2 Relationship between C content and the hardness of tinplate by Kuguminato et al<sup>1)</sup>.

Fig. 5-3は、本実験のデータのうち、連続焼鈍での一次冷却速度が $20^\circ\text{C}/\text{s}$ 、過時効処理温度が $400^\circ\text{C}$ のものについて、内部摩擦係数 $Q^1_{max}$ に及ぼす過時効処理時間および鋼種の影響を示したものである。Fig. 5-3から、通常Cアルミキルド鋼の1%調質圧延板の固溶Cは、連続焼鈍での $400^\circ\text{C}$ 過時効処理の開始の時点(すなわち一次冷却の終了時点)において、既に低C低P鋼



の1%調質圧延板の固溶Cより少ないことがわかる。これは、Total Cの多い方が、一次冷却の途中で、未溶解炭化物を析出サイトとしたセメントの析出が進みやすいためと考えられる。400℃過時効処理時間の経過とともに1%調質圧延板の固溶C量は減少し、400℃過時効処理時間120sで両者の固溶C量はほぼ一致する。すなわち、1%調質圧延板の固溶C量の減少が時間的に飽和するまで400℃過時効処理を充分行った場合には、過時効処理後の固溶C量はTotal C量に依存しない。しかし、400℃過時効処理時間がそれより短い場合、すなわち過時効処理が不十分な場合には、400℃過時効処理後の固溶C量はTotal C量に依存し、低C低P鋼の方が通常Cアルミキルド鋼より固溶C量は多いということがわかる。

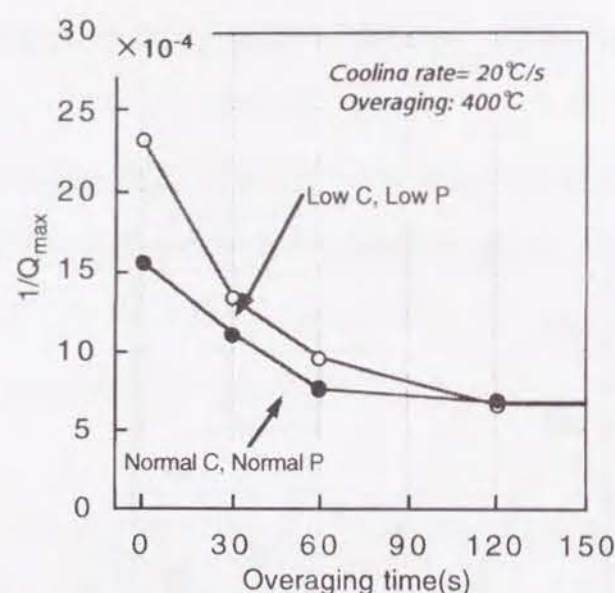


Fig.5-3 Relationship between the overaging time and the peak value of internal friction coefficient for two kinds of steel.

久々湊<sup>1)</sup>の実験は、一定の連続焼鈍条件で行われている。その過時効処理時間は60sであるので、Fig. 5-3から、固溶Cの減少はまだ飽和に達していないと推定される。久々湊らの論文には焼鈍後または調質圧延後の固溶C量のデータが記載されていないが、この条件では、過時効処理後の固溶C量はTotal C量に依存し、Total C量の多い方が固溶C量は少ないはずである。Fig. 5-1より、他の条件(結晶粒サイズ、固溶C以外の元素による固溶強化など)が同じであれば、焼鈍後または調質圧延後の固溶C量の少ない方が、リフロー相当処理後の硬さは低くなるので、Total C量の多い方がリフロー相当処理後軟質になったものと考えられる。

一方、Fig. 5-1は、一定の固溶元素量で2鋼種を比較しているため、調質圧延後の固溶Cの減少が時間的に飽和するまで400℃過時効処理を充分行った場合には、同図で下に位置する鋼種、すなわち低C低P鋼の方がリフロー相当処理後硬さの軟質化に有利であると結論することができる。

Fig. 5-4は、Fig. 5-3と同様にして、本実験のデータのうち、一次冷却速度が20°C/s、過時効処理温度が400℃のものについて、リフロー相当処理後の硬さに及ぼす過時効処理時間および鋼種の影響を示したものである。400℃過時効処理時間120sにおいては、Fig. 5-3より両鋼種の調質圧延後の固溶C量は同じ( $Q_{max}^{-1}$ の値で約 $7 \times 10^{-4}$ )になるにもかかわらず、Fig. 5-4ではリフロー相当処理後の硬さには約3ポイントの差がある。この差は、Fig. 5-1において、横軸の $Q_{max}^{-1}$ の値が約 $7 \times 10^{-4}$ の時の両鋼種のリフロー相当処理後の硬さの差に対応している。

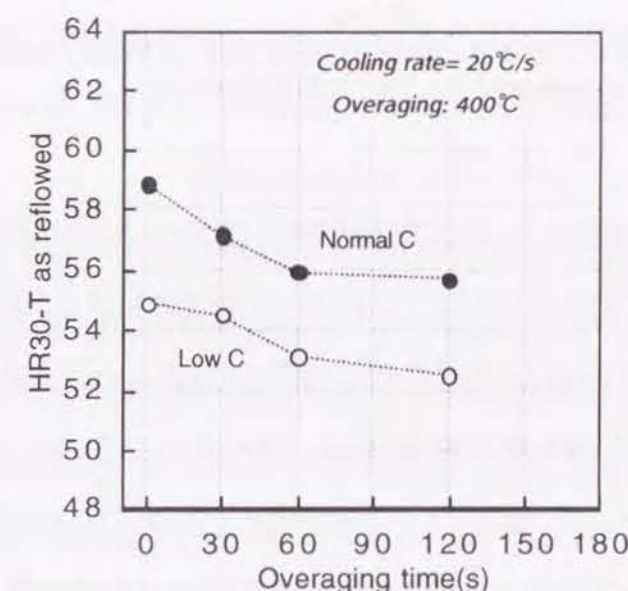


Fig.5-4 Relationship between the overaging time and the hardness as reflowed, for two kinds of steel.

この硬さの差の原因としては、結晶粒サイズ、Mn、Pなどの固溶強化、および微細なAINやセメントの析出強化などが考えられる。硬さに対する強化能の知見は少ないので、降伏強さに置き換えて考察を進める。



Fig. 5-5は、Fig. 5-1と同様の整理をリフロー相当処理後の降伏強さについて行ったものである。この図より、横軸の $Q_{\max}^{-1}$ の値が約 $7 \times 10^{-4}$ の時の両鋼種の降伏強さの差は約25MPaである。

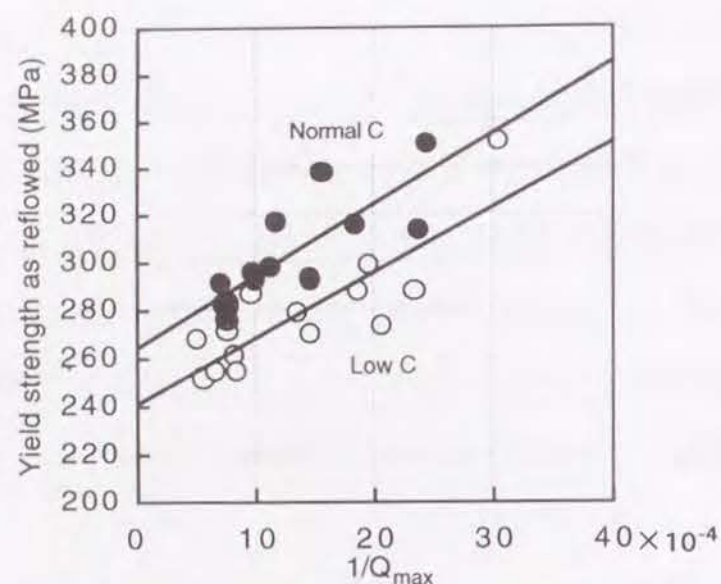


Fig.5-5 Relationship between the peak value of internal friction coefficient and the yield strength as reflowed, for two kinds of steel.

焼鈍後のフェライト結晶粒度番号は、低C低P鋼が11.4、通常Cアルミキルド鋼が11.8であった。これをHall-Petchのプロット<sup>5,6)</sup>に用いられる $d^{-1/2}$ に直すと、それぞれ11.4、12.2となり、その差は0.8である。Morrison<sup>7)</sup>が求めたHall-Petchの式の $d^{-1/2}$ の係数 $18.1 \text{ MPa/mm}^{1/2}$ を用いると、結晶粒サイズの差によるリフロー相当処理後の降伏強さの差は、 $0.8 \times 18.1 = 14.5 \text{ MPa}$ と評価される。

低C低P鋼のP含有量は0.008%、通常Cアルミキルド鋼のそれは0.015%であるので、P量の差は0.007%である。増井<sup>8)</sup>は、低炭素リムド鋼を用いてPの強化能の粒径効果と固溶効果とを分離しており、固溶強化によるPの強化能を1%あたり706MPaと評価している。この値を用いれば、Pの固溶強化の差によるリフロー相当処理後の降伏強さの差は、 $706 \times 0.007 = 4.9 \text{ MPa}$ と評価される。

低C低P鋼のMn含有量は0.20%、通常Cアルミキルド鋼のそれは0.25%であるので、Mn量の差は0.05%である。Miyakusu<sup>9)</sup>は、Mnの降伏強さに対する固溶強化能を1%あたり11.0MPaと求めているので、これを用いると、Mnの固溶強化の差によるリフロー相当処理後の降伏強さの差は、 $11 \times 0.05 = 0.6 \text{ MPa}$ と評価される。

低C低P鋼のSi含有量は0.018%、通常Cアルミキルド鋼のそれは0.026%であるので、Si量の差は0.008%である。Miyakusu<sup>9)</sup>は、Siの降伏強さに対する固溶強化能を1%あたり92.4MPaと求めているので、これを用いると、Siの固溶強化の差によるリフロー相当処理後の降伏強さの差は、 $92.4 \times 0.008 = 0.7 \text{ MPa}$ と評価される。

低C低P鋼の熱延板の固溶N量は0.0017%、通常Cアルミキルド鋼のそれは0.0010%である。第3章で検討したように、熱延板固溶Nはベーキング相当処理後の硬さ(ひいてはリフロー相当処理後の硬さ)に大きな影響を与えるが、その効果は固溶強化ではなく、焼鈍後の結晶粒サイズを介してであることを既に述べた。したがって、熱延板の固溶Nの差によるリフロー相当処理後の降伏強さの差は、既に上記の結晶粒サイズによる降伏強さの差の評価に含まれていると考えられる。

低C低P鋼と通常Cアルミキルド鋼との比較において、焼鈍後のフェライト結晶粒サイズの差によるリフロー相当処理後の降伏強さの差、Pの固溶強化の差による降伏強さの差、Mnの固溶強化の差による降伏強さの差、およびSiの固溶強化の差による降伏強さの差を合わせると、

$$14.5 + 4.9 + 0.6 + 0.7 = 20.7 \text{ MPa}$$

となる。これは、引張り試験における降伏強さの成績のばらつきを考慮すると、両鋼種のリフロー相当処理後の降伏強さの差、約25MPaとほぼ一致する。したがって、固溶Cの減少が時間的に飽和するまで400℃過時効処理を充分行った場合に、低C低P鋼のリフロー相当処理後硬さの方が通常Cアルミキルド鋼のそれより軟質である理由は、主として結晶粒サイズの差とPによる固溶強化の差とに起因すると考えられる。

以上の考察と久々湊<sup>1)</sup>の研究とを総合すると、できるだけ短い過時効処理時間(コンパクトな連続焼鈍設備を意味する)で軟質缶用鋼板を製造しようとする場合には、久々湊らが述べるように「焼鈍後のフェライト結晶粒径はある程度小さくなくても、一次冷却および過時効処理の過程で未溶解炭化物を析出サイトにしたセメントの析出が進みやすくなる程度のC量を含有させることが重要」であり、一方、調質圧延後の固溶Cの減少が飽和するまで過時効処理を充分行う場合には、C量を低減して焼鈍後のフェライト結晶粒径を大きくすることが重要であると考えられる。



## 5.5 結言

軟質缶用鋼板の成分を決定するに当たり、鋼種集約の観点から、低C低P鋼( $C \approx 0.02\%$ ,  $P < 0.01\%$ )と通常Cアルミキルド鋼( $C \approx 0.05\%$ ,  $P > 0.01\%$ )とが候補の成分となった。そこで、めっき時の歪時効硬化を考慮してもなお低C低P鋼( $C \approx 0.02\%$ ,  $P < 0.01\%$ )が通常Cアルミキルド鋼( $C \approx 0.05\%$ ,  $P > 0.01\%$ )に比べてリフロー相当処理後の硬さの軟質化に有利か否かを実験的に検討した。その結果、次の結論が得られた。

- (1) 焼鈍後の固溶C量が同じであれば、低C低P鋼の方が通常Cアルミキルド鋼よりリフロー相当処理後の硬さの軟質化に有利である。
- (2) これは、主として焼鈍後のフェライト結晶粒サイズの差とPによる固溶強化の差とに起因すると考えられる。
- (3) 400℃過時効処理による調質圧延後の固溶Cの減少がまだ飽和に達していない、すなわち過時効処理が不十分な条件では、400℃過時効処理後の固溶C量はTotal C量に依存し、Total C量の多い方が固溶C量は少ない。他の条件(焼鈍後のフェライト結晶粒サイズ、固溶C以外の元素による固溶強化など)が同じであれば、固溶C量の少ない方が、リフロー(すず溶融)相当処理工程での歪時効が小さく、リフロー相当処理後の硬さは低くなるので、Total C量の多い方がリフロー相当処理後軟質になると考えられる。
- (4) 400℃過時効処理による調質圧延後の固溶Cの減少が飽和に達する、すなわち過時効処理が十分な条件では、400℃過時効処理後の固溶C量(ひいてはリフロー処理工程での歪時効硬化量)はTotal C量に依存しないので、焼鈍後のフェライト結晶粒をできるだけ大きく、また他の固溶強化量をできるだけ小さくするように、成分を決定することが、リフロー後の硬さの軟質化に有利であると考えられる。

## 参考文献

- 1) 久々湊英雄、泉山禎男、角南秀夫、柳島章也、中里嘉夫、小原隆史: 川崎製鉄技報、14(1982)p.466
- 2) W.Koster and L.Bangert: Arch.Eisenhutt., 25(1954)p.231
- 3) J.Smit and H.G.Bueren: Philips Res.Rep., 9(1954)p.460
- 4) E.Lindstrand: Acta Met., 3(1955)p.431
- 5) E.O.Hall: Proc.Phys.Soc., 64B(1951)p.747
- 6) N.J.Petch: J.Iron Steel Inst., 174(1953)p.25
- 7) W.B.Morrison: Trans.Am.Soc.Met., 59(1966)p.824
- 8) 増井浩昭: 東京大学学位論文「リン添加高強度冷延鋼板の開発に関する研究」(1988)p.78
- 9) K.Miyakusu, Y.Uematsu and K.Hoshino: Trans.ISIJ, 26(1986)p.228



### 6.1 緒言

前章までの研究により、第1章で述べた本研究の目的のうち、連続焼鈍で製造可能な軟質缶用鋼板の範囲を、より軟質の方向へ拡大するための技術が明らかになった。本章および次章においては、それをより加工性の厳しい方向へ拡大する技術について検討する。

自動車用鋼板の代表的加工法は、絞り、張り出し、およびそれらの複合したプレス加工であるが、缶用鋼板は曲げ加工に供されることが最も多い。曲げ加工は、絞りおよび張り出しに比べると、一般に加工法としては容易なものとされるが、第1章第1.4節で述べたように、自動車用鋼板は調質圧延が終わってからプレス加工まで常温下で数日ないし数週間の間に行進する歪時効の後に加工されるのに対して、缶用鋼板は塗装の乾燥工程における200℃前後の高温歪時効の後に加工されるので、自動車用鋼板よりはるかに厳しい耐歪時効性が要求される。

バッチ焼鈍で製造された鋼板は固溶Cをほとんど含まず、またアルミキルド鋼の普及によって固溶Nも固定されているため、非常に優れた耐歪時効性を備えている。しかし、通常、缶用鋼板の材質は所定の硬さが主目的とされているので、バッチ焼鈍された缶用鋼板がこのように優れた耐歪時効性を備えていることはなかなか認識されにくい。そのため、一般に連続焼鈍で製造された缶用鋼板はバッチ焼鈍で製造されたそれに比べて焼鈍後固溶Cが残存しやすく、歪時効性が大きいので、リフロー（すず溶融）処理後の硬さがT-3級やT-2.5級の軟質の規格を満たしていても、乾燥のためのベーキング工程の高温歪時効後に製缶加工を行うと、フルーティングやストレッチャーストレインなどの加工不良が生じることがある。フルーティングは、第1章第1.5節で述べたように、円筒曲げ加工の際に鋼板が均一に曲がらず、腰折れを起こす現象を言い、歪時効後の降伏点伸びが原因である<sup>1)</sup>。

Tiなどの炭窒化物形成元素を添加したいわゆるIF鋼(Interstitial Free Steel)は、固溶Cおよび固溶NがTiなどの炭窒化物形成元素によって固定されているため、歪時効性が小さく、耐フルーティング性に優れているが、これを缶用鋼板に適用するには価格や清浄度の点に問題がある。

周藤<sup>2)</sup>は、耐フルーティング性の向上に調質圧延が有効であることを明らかにしているが、乾燥



のためのベーキング工程の高温歪時効後もその効果が持続するかどうか、また調質圧延に伴う硬さ上昇と耐フレーティング性改善効果とのバランスについては、わかっていない。

そこで、連続焼鈍で製造された低炭素アルミキルド鋼について、調質圧延がリフロー処理後の硬さおよび乾燥のためのベーキング処理後の耐フレーティング性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として本研究を行った。

## 6.2 試料および実験方法

Fig. 6-1は、缶用鋼板の製造および製缶工程の温度履歴とそれに伴う固溶C量の変化とを模式的に示したものである。実験工程が複雑であるので、この図を参照しながら、実験方法を説明する。

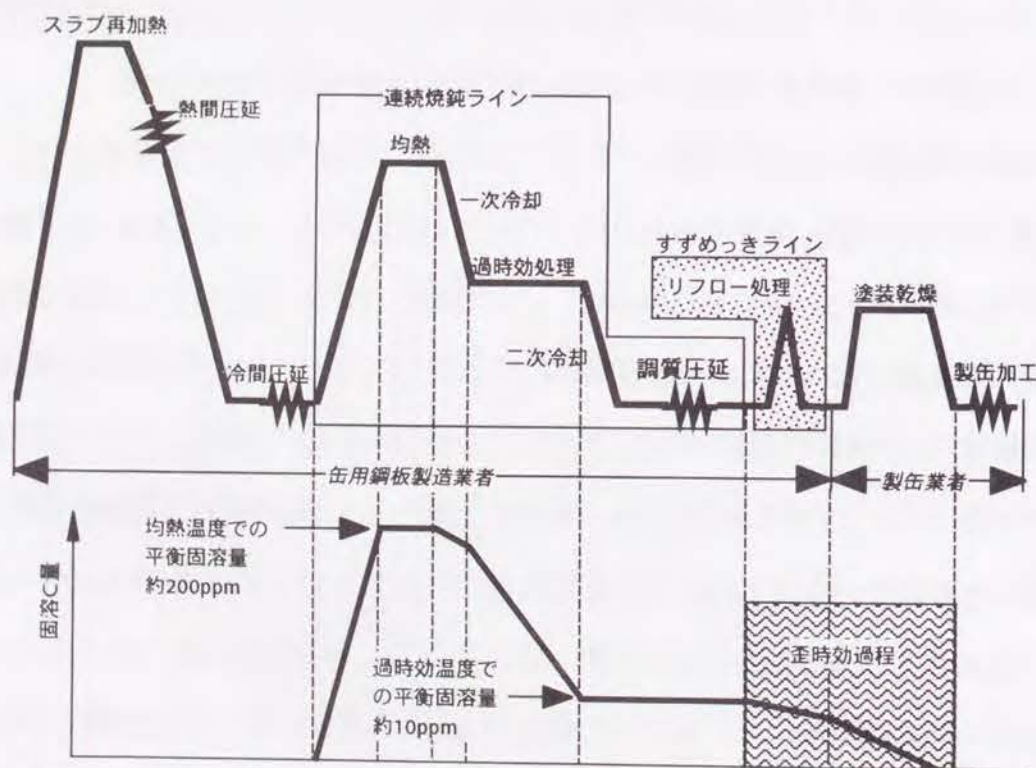


Fig.6-1 Schematic sketch of the thermal history of tinplate and of the change of solute carbon along thermal history.

供試材には、実機設備で溶製、連続鋳造、熱間圧延、酸洗、冷間圧延、および連続焼鈍を施された6種類の焼鈍板(調質圧延されていないもの)を用いた。Table 6-1はその化学成分を示し、

Table 6-2は熱間圧延条件、連続焼鈍の過時効処理時間、および製品板厚を示す。過時効処理時間の影響(連続焼鈍後の固溶C量の影響)を調べるため、60sおよび120sの2水準の試料を用意した。さらに製品板の結晶粒径の影響を見るため、一部(試料A, B, F, G)は、故意に二相域で熱間圧延後、通常より高めの700℃で捲取り、熱延板の結晶粒の粗大化(ひいては焼鈍板の結晶粒の粗大化)を図った。Table 6-2に、得られた試料原板の焼鈍後の結晶粒度を合わせて示す。熱間圧延の仕上板厚は3.0mm、冷間圧延後の連続焼鈍の均熱温度は690℃、一次冷却速度(均熱終了後、鋼板が過時効処理温度まで冷却される速度、Fig. 6-1参照)は約30℃/s、過時効処理温度は400℃とした。

Table 6-1 Chemical composition of samples(mass%).

C	Si	Mn	P	S	Al	N
0.055	0.018	0.24	0.010	0.011	0.054	0.0032

Table 6-2 Manufacturing condition and grain size of annealed sheets.

Sample	SRT (℃)	FT (℃)	CT (℃)	O.A.time (s)	Thickness (mm)	Grain size A.S.T.M.#
A	1150	800	700	60	0.32	10.5
B	1150	800	700	60	0.33	10.5
C	1250	890	680	60	0.33	11.5
F	1150	800	700	120	0.32	10.5
G	1150	800	700	120	0.33	10.5
H	1250	890	680	120	0.33	12.0

SRT=Slab Reheating Temperature  
CT=Hot Coiling Temperature

FT=Hot Finishing Temperature  
O.A.=Overaging

これらの試料原板を、実験室の4段調質圧延機(表面ブライト仕上、ワークロール径105mm、無潤滑)によって、圧下率0~6%で調質圧延した後、すずめっきラインのリフロー処理に相当する熱履歴(Fig. 6-2)で熱処理した。すなわち、板は270℃の油槽中で、

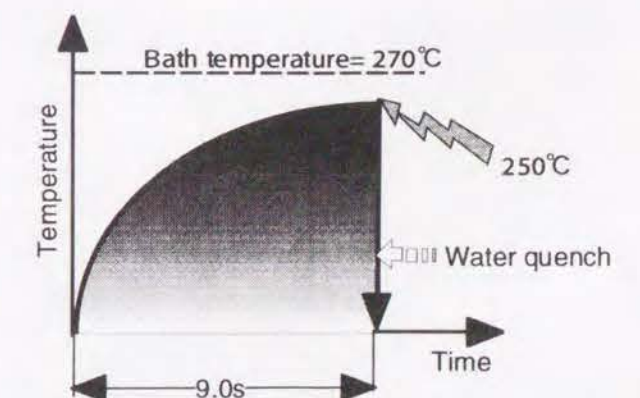


Fig.6-2 Thermal simulation of reflow treatment.



250℃まで9s間で加熱された後、水中に投入された。この熱履歴は、板が最も遅い速度ですずめつきラインを通過する際に受ける歪時効過程の再現を意図して決定したものである。続いて、この試料に製缶業者における塗装の乾燥のためのベーキング工程に相当する熱履歴を与えるため、210℃の油浴に30min試料を浸漬した。この熱履歴の条件は、どの製缶業者の乾燥のためのベーキング工程の条件よりも歪時効過程として厳しくなるよう決定したものである。

ぶわきの調質度は製品板の硬さで評価されるので、リフロー相当処理後の試料を用いて、スーパーフィシャル・ロックウェル硬さ(HR30-T)の測定を行った。また、曲げ加工は乾燥のためのベーキング工程の後に行なわれるので、乾燥のためのベーキング相当の時効処理後の試料について、その耐フルーティング性を評価した。この評価は、長方形(40mm×150mm)の試験片を直径40mmの3本の鋼ロールによって円形に変形した時に発生するフルーティングの程度を、予め用意された限界サンプルと目視で比較し、1(皆無)、1.5(軽微)、2、3、4、5(極めて顕著)の6段階で定量化することによって行った。この試験法の場合、フルーティング評点が1.5以下であれば、どの需要家においてもフルーティングの発生する心配のないことが実績からわかっている。

### 6.3 実験結果

Fig. 6-3は、400℃での過時効処理時間60sの材料について、乾燥のためのベーキング相当熱処理(210℃-30min)による時効(以下、ベーキング相当処理と略称)後の耐フルーティング性に及ぼす調質圧延圧下率および焼鈍後の結晶粒度の影響を示す。周藤<sup>2)</sup>が示したように、調質圧延圧下率の増加とともにベーキング相当処理後の耐フルーティング性が向上している。ただ、その効果は必ずしも顕著とは言えず、ベーキング相当処理後の耐フルーティング性を合格範囲(評点1.5以下)とするためには、調質圧延圧下率を6%以上にする必要がある。通常の調質圧延圧下率は約1%であるから、6%の圧下率は操業的見地からはきわめて高い。なお、同じ調質圧延圧下率では、焼鈍後の結晶粒の小さい方がいくぶん耐フルーティング性に優れる傾向がある。

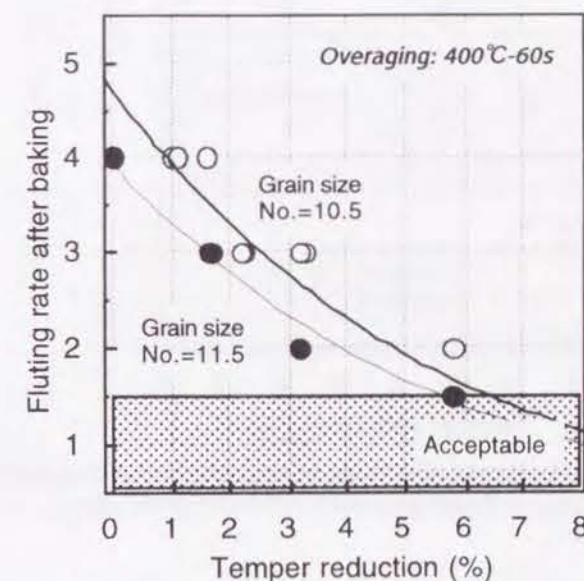


Fig.6-3 Relationship between the temper reduction and the fluting rate after baking for groups of samples with different grain size.



Fig. 6-4は、400℃での過時効処理時間60sの材料について、リフロー(すず溶融)相当処理(250℃-9s)後の硬さに及ぼす調質圧延圧下率および焼鈍後の結晶粒度の影響を示す。当然のことであるが、調質圧延圧下率の高いほど加工硬化によりリフロー相当処理後の硬さが上昇する。同じ圧下率ならば、焼鈍後の結晶粒の大きい方がリフロー相当処理後の硬さは低い。調質度T-3の硬さの規格は $57 \pm 3$ であるから、T-3の製品を製造するには圧下率 $r$ は $0 < r < 3\%$ (焼鈍後の結晶粒度11.5の場合)または $2 < r < 5\%$ (焼鈍後の結晶粒度10.5の場合)でなければならない。

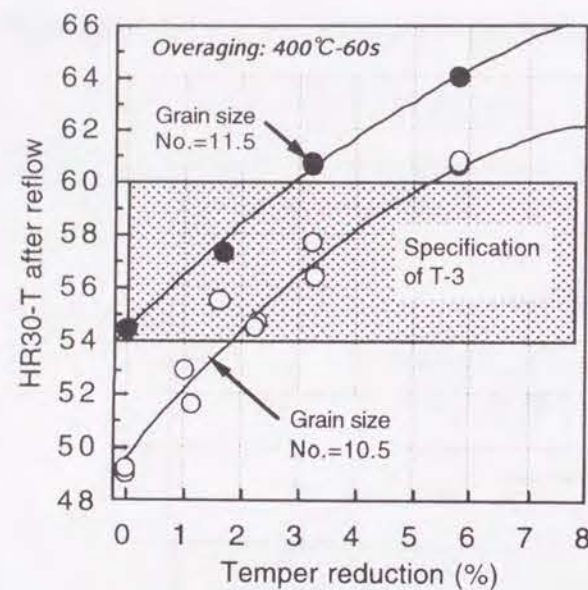


Fig.6-4 Relationship between the temper reduction and the hardness after reflow for groups of samples with different grain size.

この調質圧延圧下率の範囲では、Fig. 6-3からベーキング相当処理(210℃-30min)後の耐フルーティング性が合格範囲とまらない。したがって、400℃過時効処理時間が60sの場合は、高圧下調質圧延によって調質度T-3の軟質缶用鋼板を得ることは不可能である。

Fig. 6-5は、400℃での過時効処理時間120sの材料について、ベーキング相当処理(210℃-30min)後の耐フルーティング性に及ぼす調質圧延圧下率および焼鈍後の結晶粒度の影響を示す。Fig. 6-3と同様に、調質圧延圧下率の増加とともにベーキング相当処理後の耐フルーティング性が向上している。ただ、その効果はFig. 6-3と違って顕著であり、調質圧延圧下率3%前後でベーキング相当処理後の耐フルーティング性が合格範囲に到達する。なお、Fig. 6-3と同様に、同じ圧下率では、焼鈍後の結晶粒の小さい方がいくぶんベーキング相当処理後の耐フルーティング性に優れる傾向がある。

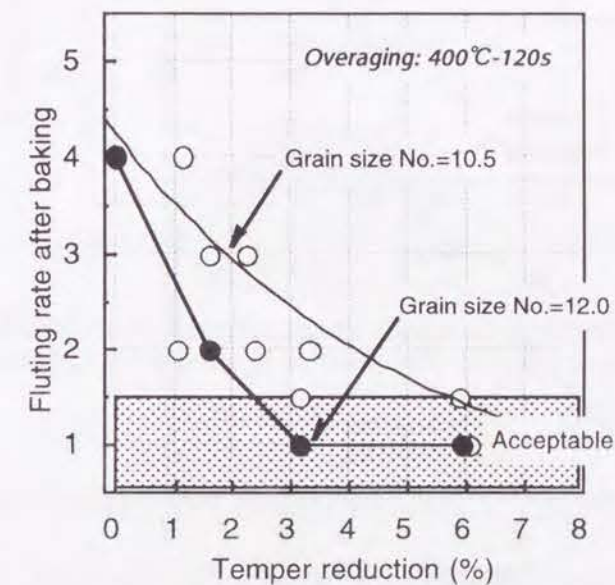


Fig.6-5 Relationship between the temper reduction and the fluting rate after baking for groups of samples with different grain size.



Fig. 6-6は、400℃での過時効処理時間120sの材料について、リフロー相当処理(250℃-9s)後の硬さに及ぼす調質圧延圧下率および焼鈍後の結晶粒度の影響を示す。Fig. 6-4と同様に、調質圧延圧下率の高いほど加工硬化により硬さが上昇し、同じ圧下率ならば、焼鈍後の結晶粒の大きい方が硬さは低い。耐フレーティング性が合格となる調質圧延圧下率約3%前後のリフロー相当処理後の硬さは、ちょうど57付近である。したがって、400℃過時効処理時間120sの場合には、3%前後の高圧下調質圧延により耐フレーティング性の優れたT-3を製造することが可能と考えられる。

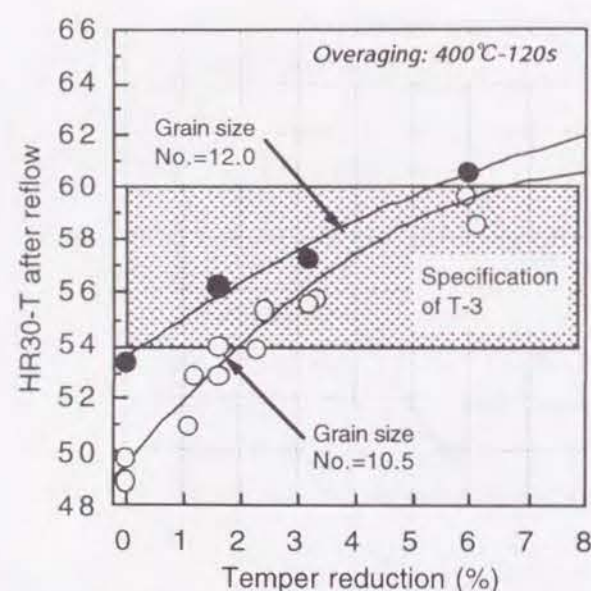


Fig.6-6 Relationship between the temper reduction and the hardness after reflow for groups of samples with different grain size.

Fig. 6-7は、焼鈍後の結晶粒度番号10.5の材料について、調質圧延圧下率の増加に伴う耐フレーティング性の向上と加工硬化とのバランスをひとつにまとめた図である。すなわち、この図は、リフロー相当処理後の硬さ(横軸)とベーキング相当処理後のフレーティング評点(縦軸)との関係を、種々の調質圧延圧下率について示したものである。調質圧延圧下率0%のデータは、そのベーキング相当処理後のフレーティング評点は最も大きく(耐フレーティング性が不良)、リフロー相当処理後の硬さは低いので、図の左上にプロットされる。調質圧延圧下率の増加に伴って、ベーキング相当処理後のフレーティング評点の値は減少(耐フレーティング性が向上)し、リフロー相当処理後の硬さは上昇するので、プロット位置は図の右下の方向へ変化する。T-3はリフロー相当処理後

の硬さが $57 \pm 3$ でベーキング相当処理後のフレーティング評点が1.5以下でなければならないので、ベーキング相当処理後のフレーティング評点とリフロー相当処理後の硬さとがFig. 6-7の枠内に入る材料でないと、調質圧延圧下率をどのように調節してもT-3を製造することができない。

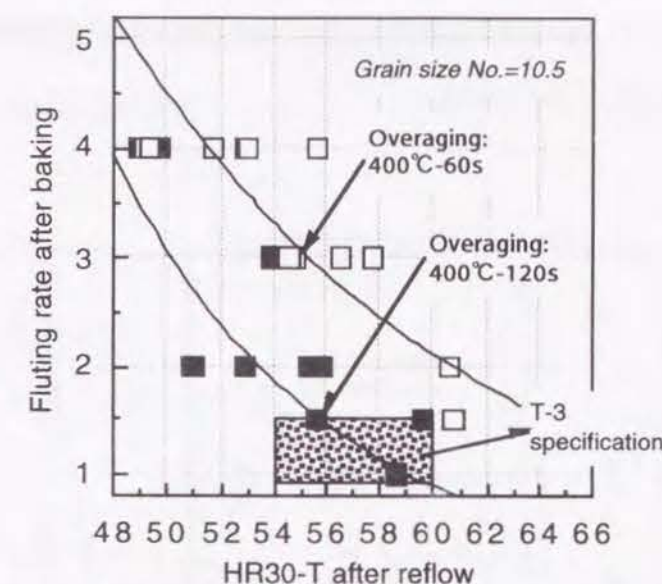


Fig.6-7 Relationship between the hardness after reflow and the fluting rate after baking for 2 groups of samples with different overaging time.

Fig. 6-7から、400℃での過時効処理時間60sの材料は、120sのそれに比べて、高圧下調質圧延を行なっても、加工硬化が進む割にはベーキング相当処理後の耐フレーティング性の向上が小さく、結局T-3を製造できないことがわかる。

## 6.4 考察

### 6.4.1 固溶C量および降伏点伸びの測定

歪時効に密接な関連を持つ侵入型固溶元素量を把握するため、焼鈍板(調質圧延を施されていないもの)の内部摩擦係数 $Q^1$ を、逆さ吊りねじり振子型内部摩擦測定装置によって測定した。ふりきのようにきわめて薄い試料の内部摩擦を測定する場合、焼鈍板より調質圧延板を用いる方が形状が整っているため測定は容易であるが、調質圧延板は常温でも歪時効が進み、固溶元素量が時間の経過とともに減少することが問題となる。

Fig. 6-8は、焼鈍板の内部摩擦係数ピーク値 $Q^1_{max}$ の測定結果を示す。これをCおよびNのス



スネークピークに分離する手法<sup>3)</sup>はよく知られている。また、固溶C量および固溶N量はそれぞれのスネークピーク値に比例する<sup>4)</sup>ので、固溶量の絶対値を定量する比例係数も提案されている<sup>5)</sup>。しかし、ここでは取ってCおよびNとを分離しない場合のスネークピーク値 $Q^1_{max}$ を示した。その理由は、Fe、C、N以外の元素を多量に含む商用鋼の場合は、スネークピークの移動やサブピークの出現を無視することができない<sup>6,7)</sup>ので、Fe-C-Nの3元系合金について導かれた分離のアルゴリズムを商用鋼に適用することに意味がないからである。

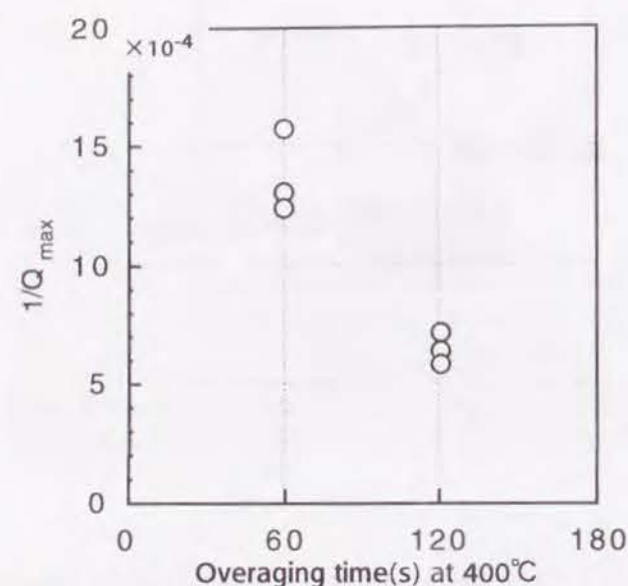


Fig. 6-8 Relationship between the overaging time and the peak values of internal friction coefficient in annealed sheets.

供試材はいずれもアルミキルド鋼であるので、焼鈍板の固溶Nは熱延板段階で既に十分固定されており、 $Q^1_{max}$ の大小は主に固溶C量の大小を表わすと考えられる。Fig. 6-8からわかるように、400°Cでの過時効処理時間120sの焼鈍板は、60sのその約半分の $Q^1_{max}$ を示す。したがって、400°Cでの過時効処理時間120sの焼鈍板は、60sのその約半分近い固溶Cしか含まないことがうかがわれる。

耐フレーティング性は、一般に降伏点伸びに支配されると言われている<sup>1)</sup>。Fig. 6-9は、結晶粒度番号10.5の材料A、B、F、Gの降伏点伸びを、調質圧延まま、およびベーキング相当処理後のそれぞれについて示した図である。調質圧延ままの降伏点伸びは、400°Cでの過時効処理時間に関わらず圧下率1%以上で0になっている。一方、ベーキング相当処理後の降伏点伸びは、圧

下率の高いほど小さい。しかも、400°Cでの過時効処理時間120sの材料のベーキング相当処理後の降伏点伸びは、60sのそれより小さく、その差は特に圧下率2~3%の間で顕著である。したがって、400°Cでの過時効処理時間60sの材料において、高圧下調質圧延を行なっても、過時効処理時間120sのそれに比べて加工硬化が進む割にはベーキング相当処理後の耐フレーティング性の向上が小さく、結局T-3を製造できないという現象は、ベーキング相当処理後の降伏点伸びの差に起因すると考えられる。

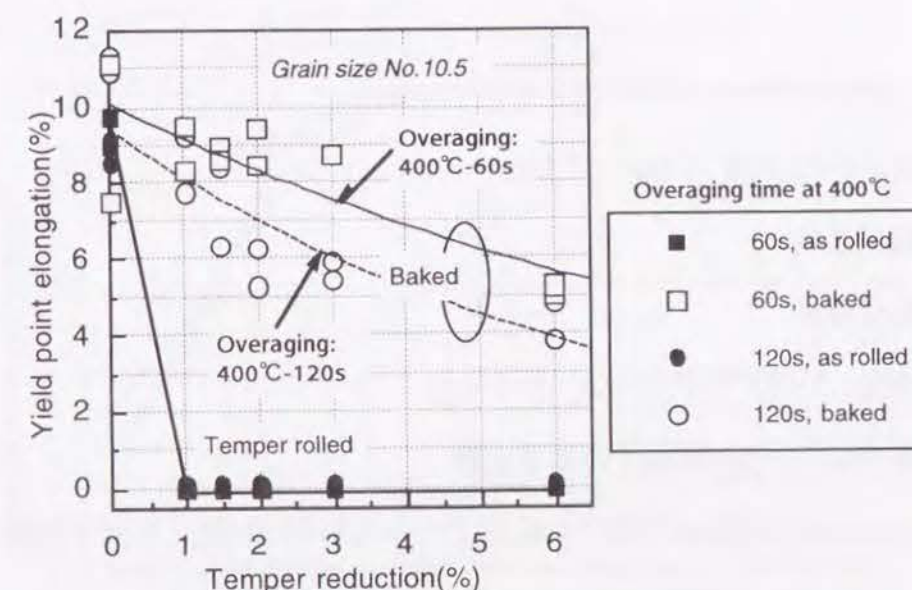


Fig. 6-9 Relationship between the temper reduction and the yield point elongation for samples with grain size No.=10.5

#### 6.4.2 歪時効速度から見た乾燥のためのベーキング処理

次に、400°Cでの過時効処理時間60sと120sの材料におけるベーキング相当処理後の降伏点伸びの差が、固溶C量の差によるかと考えてよく考察した。

それを明らかにするには、焼鈍板に含まれていた固溶Cが乾燥のためのベーキング後にどのような存在形態をとっているかを定量的に知る必要がある。ベーキング相当処理後の降伏点伸びの差が焼鈍後の固溶C量の差に起因するには、(1)焼鈍後の固溶Cの多い材料(400°Cでの過時効処理時間60s)の方がベーキング相当処理中の歪時効の進行が速い場合と、(2)ベーキング相当処理中の歪時効の進行速度が同じでも、焼鈍後の固溶Cの多い材料の方が可動転位の固着に寄与する固溶C量が多い場合、の2通りが考えられる。そこで、210°C-30minという乾



乾燥のためのベーキング処理を速度論的に検討した。

歪時効の速度論については、Cottrell and Bilby<sup>8)</sup>の古典的モデルをもとに、歪時効の進行に伴い転位周辺の溶質原子濃度が減少することを考慮したHarper<sup>9)</sup>の式(1)がある。

$$\ln(1-W) = -(t/\tau)^{2/3} \quad \dots\dots\dots (1)$$

W: 溶質原子全量のうち転位に偏析したものの割合 ( $0 \leq W \leq 1$ )

t: 経過時間

$\tau$ : 次式で定義される時定数

$$\tau = \frac{kT}{(3L)^{3/2} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} AD} \quad \dots\dots\dots (2)$$

k: ボルツマン定数 ( $1.38 \times 10^{-23}$  J/K)

T: 絶対温度

L: 転位密度

A: 定数  $1.5 \times 10^{-23}$  Pa ( $1.5 \times 10^{-20}$  dyne/cm<sup>2</sup>)

D: 鉄中における溶質原子の拡散定数

その後、Bullough and Newman<sup>10)</sup>はさらに転位上への析出をも考慮して次式を提案した。

$$\ln(1-W) = -t/\tau \quad \dots\dots\dots (3)$$

Harper<sup>9)</sup>の実験結果から歪量2~3%の転位密度はおよそ  $L = 5 \times 10^{10}$  cm/cm<sup>3</sup>と推定される。これを式(2)に入れて、210℃における時定数 $\tau$ を計算すると、 $\tau = 3.80$ が得られる。Fig. 6-10は、この値を用いて、210℃における歪時効の進行速度を計算したものである。HarperおよびBullough and Newmanのいずれのモデルでも、歪時効はきわめて速く進行し、50sないし60sで飽和に達する。したがって、210℃-30minという乾燥のためのベーキング処理は、歪時効過程から見ると充分飽和に達していて、焼鈍後に存在した固溶Cの全量がベーキング相当処理後は転位の固着に寄与していると考えることができる。

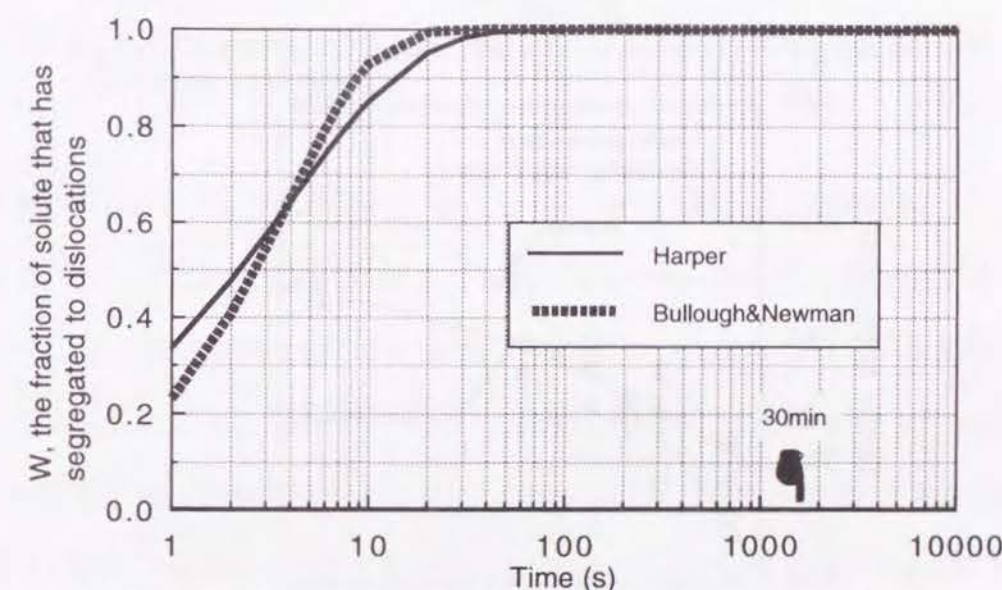


Fig.6-10 Calculated strain aging behavior at 210℃ after strained 2%.

これらのベーキング相当処理後の固溶Cは、どのような形態で転位を固着しているのだろうか。Wilson and Russel<sup>11)</sup>は、歪時効の進行に伴う転位論的本態と機械的性質の変化とを次のように論じている。すなわち、Stage Iでは、溶質原子が転位の回りに雰囲気を形成し、時間とともに降伏点伸びが増大し、Hall-Petchの関係

$$\sigma = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$\sigma$ : 降伏強さ

$\sigma_0$ : 固着転位を動かすに要する力

$k_y$ : 隣の結晶粒に降伏を伝える係数

における $k_y$ が増加する。Stage IIでは、母相との整合歪を持つ微小な析出物が転位上に析出し、



降伏点伸びおよび $k_y$ はもはやそれ以上変化せず、代わって引張強さが時間とともに増大する。

Stage IIIは、いわゆる過時効の段階であり、析出物の粗大化が始まる。

Fig. 6-11は、焼鈍後の結晶粒度番号10.5、400℃での過時効処理時間60sの材料A,Bについて、ベーキング相当処理前後の引張強さを比較した図である。調質圧延の圧下率2%以上では、ベーキング相当処理による引張強さの上昇が観察される。また、Fig. 6-12は、400℃での過時効処理時間120sの材料で焼鈍後の結晶粒度番号が異なるF,G,Hについて、Hall-Petchのプロットを行った結果である。ベーキング相当処理前後で、Fig. 6-12の勾配 $k_y$ は変化していない。これらのことから、ベーキング相当処理により歪時効過程はStage IIの段階まで進んでいると考えられる。

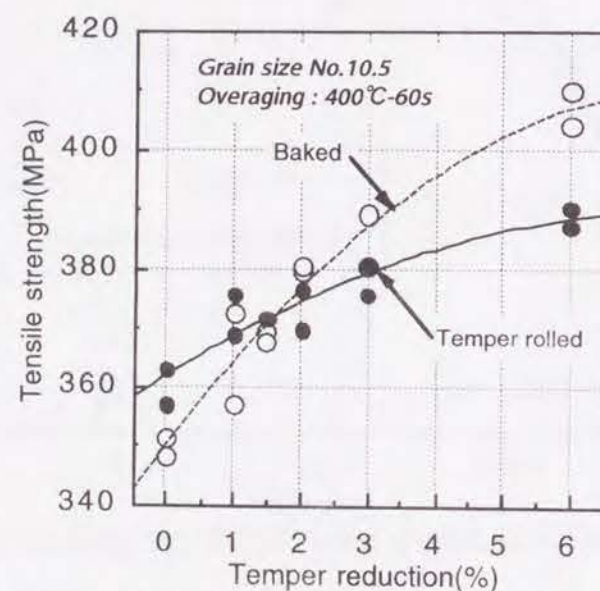


Fig.6-11 Relationship between the temper reduction and the tensile strength for temper rolled sheets and for temper roll+baked sheets.

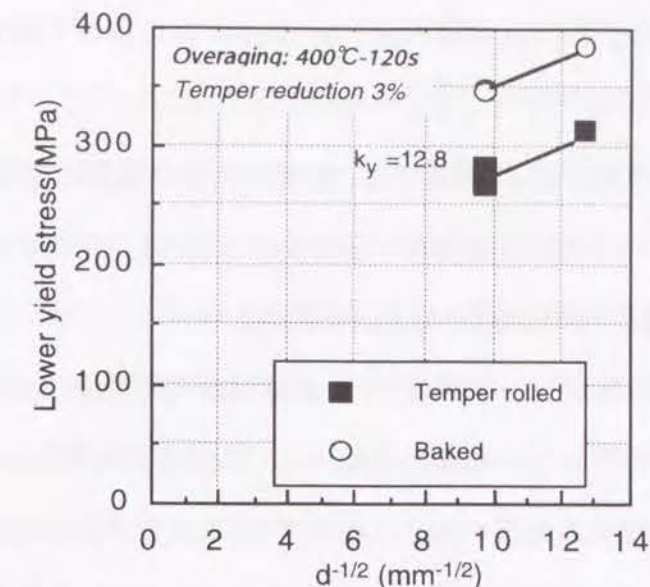


Fig.6-12 Relationship between the inverse square root of grain diameter and lower yield strength.

なお、耐ストレッチャ・ストレイン性もまた、耐フルーティング性と同様に、降伏点伸びに支配されると言われている<sup>12)</sup>。すなわち、張り出し加工で生ずるストレッチャ・ストレインと曲げ加工で生ずるフルーティングとは、加工様式が異なるだけで、冶金学的にはどちらも歪時効後の降伏直後の塑性不安定現象である。したがって、耐フルーティング性を向上させる手段は、耐ストレッチャ・ストレイン性の改善にも効果があることが期待できる。ただし、Fig. 6-5とFig. 6-9とを比較してわかるように、耐フルーティング性の合格範囲に対応する降伏点伸びの大きさが約4%以下であるのに対して、耐ストレッチャ・ストレイン性の合格範囲に対応する降伏点伸びの大きさは約1%以下と言われている<sup>13)</sup>。したがって、耐ストレッチャ・ストレイン性の確保は耐フルーティング性よりもさらに厳しい課題と言える。

## 6.5 結言

安価な低炭素Alキルド鋼を用いて、軟質缶用鋼板を連続焼鈍法で製造すると、製品板に残存する固溶Cが、需要家での塗装乾燥のためのベーキング中に歪時効を進行させ、曲げによる製缶加工の際にフルーティングを起こす場合がある。連続焼鈍後の調質圧延の圧下率を上げれば、需要家での乾燥のためのベーキング後の耐フルーティング性は改善されるが、加工硬化によりリフロー(すず溶融)処理後に所定の軟質が得られない問題がある。そこで、連続焼鈍における400℃での過時効処理時間とその後の調質圧延率が、缶用鋼板のリフロー処理後の硬さおよび需



要家での210℃-30minベーキング相当処理後の耐フルーティング性に及ぼす影響を調査した。その結果、次の結論が得られた。

- (1) 400℃での過時効処理時間が60sの鋼板では、連続焼鈍後の調質圧延の圧下率を需要家での乾燥のためのベーキング相当処理後の耐フルーティング性が合格する6%まで高めると、リフロー相当処理後の硬さが調質度T-3の上限を越える。
- (2) 400℃での過時効処理時間が120sの鋼板では、過時効処理時間が60sの鋼板より低い調質圧延の圧下率3%で、需要家での乾燥のためのベーキング相当処理後の耐フルーティング性が合格となり、リフロー相当処理後の硬さは調質度T-3を満足する。すなわち、連続焼鈍における400℃での過時効処理時間を120sとすることによって、需要家での耐フルーティング性を満足する軟質缶用鋼板を連続焼鈍法で製造することが可能である。
- (3) これは、400℃での過時効処理時間が120sの鋼板は60sの鋼板の約半分の固溶Cを含み、需要家での210℃-30minのベーキングという高温歪時効後の降伏点伸びが小さいことに起因している。
- (4) 連続焼鈍における400℃での過時効処理時間、言い換えれば連続焼鈍後の固溶C量の大小に関わらず、210℃-30minの乾燥のためのベーキング後は固溶C量の全量が調質圧延で導入された転位の固着に寄与し、しかもそれらは雰囲気形成の段階を過ぎて、母相との整合歪を持つ析出物を形成していると考えられる。

## 参考文献

- 1) ふりきとティンフリースチール、東洋鋼板株式会社編、株式会社アグネ、東京(1970)p.121
- 2) 周藤悦郎:鉄と鋼, 48(1962)p.203.
- 3) W.Koster and L.Bangert: Arch.Eisenhutt., 25(1954)p.231
- 4) J.Smit and H.G.Bueren: Philips Res.Rep., 9(1954)p.460
- 5) E.Lindstrand: Acta Met., 3(1955)p.431
- 6) D.A.Leak and G.M.Leak: J.I.S.I., 189(1958)p.256
- 7) J.D.Fast: Rev.Met., 47(1950)p.779
- 8) A.H.Cottrell and B.A.Bilby: Proc. Phys. Soc., 62A(1949)p.49
- 9) S.Harper: Phys. Rev., 83(1951)p.709
- 10) R.Bullough and R.C.Newman: Proc.Roy.Soc., 266(1962)p.209
- 11) D.V.Wilson and B.Russel: Acta Met., 8(1960)p.36
- 12) 周藤悦郎:ストレッチャ・ストレイン, 社団法人日本金属学会、金属学新書, 仙台(1970)p.1
- 13) *ibid.*, p.103



### 7.1 緒言

調質度T-3以下の軟質缶用鋼板を連続焼鈍法で製造する場合、代表的加工法のひとつである円筒曲げの際に、フルーティング(腰折れ現象)という加工不良が生じることがある<sup>1)</sup>。このフルーティングと、張り出し加工で生ずるストレッチャ・ストレインとは、歪時効条件および加工様式が異なるだけで、どちらも歪時効後の降伏点伸びが原因である<sup>1)</sup>。降伏点伸びは調質圧延で導入された可動転位により一旦消去されるが、すずめっきラインでのリフロー(すず溶融)処理や製缶業者での塗装乾燥のためのベーキング工程(Fig. 7-1参照)の間に、固溶Cおよび固溶Nが可動転位を固着する結果、塗装乾燥のためのベーキング後に降伏点伸びが回復する。その際の降伏点伸びの大きさによっては、曲げ加工の際にフルーティングが発生することがある。

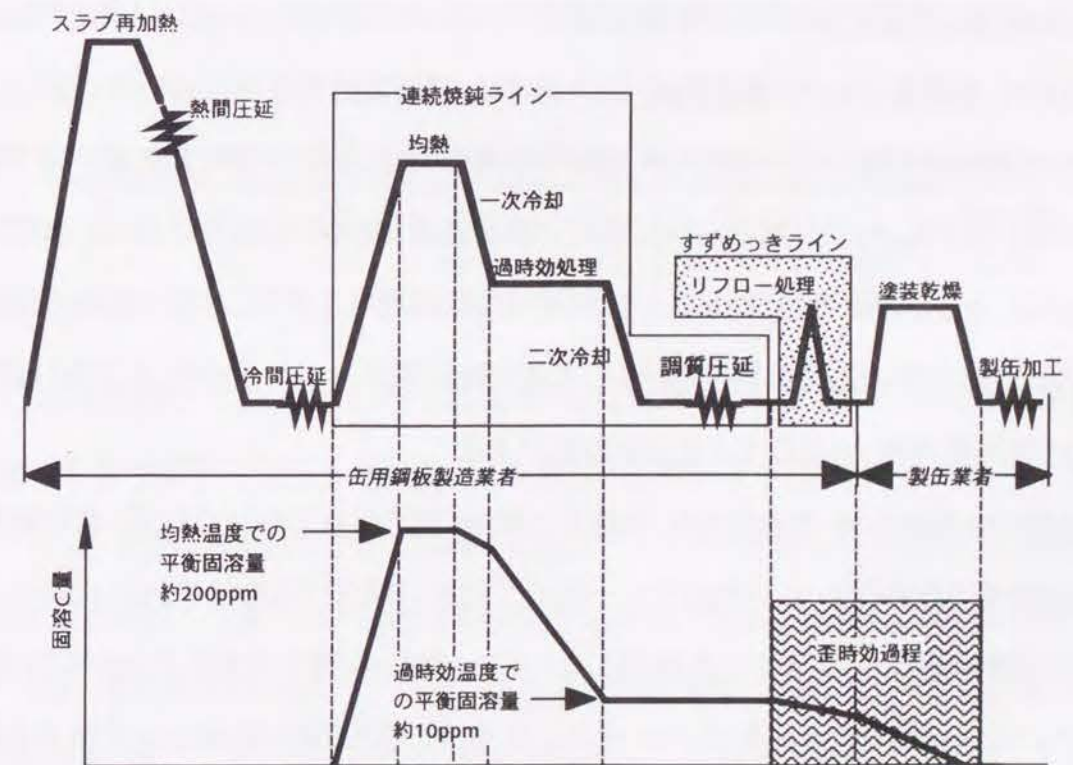


Fig.7-1 Schematic sketch of the thermal history of tinplate and of the change of solute carbon along thermal history.



この現象を回避するための手法としては、

[A] 焼鈍後に通常1%程度で行われる調質圧延の圧下率をさらに高める。<sup>1,2)</sup>

[B] 連続焼鈍での過時効処理をできるだけ低温で長時間行う。

[C] 連続焼鈍での焼鈍温度と一次冷却速度(連続焼鈍において、再結晶焼鈍完了後、鋼

板を過時効処理温度まで冷却する速度。Fig. 7-1参照)を高める。

などが考えられる。

このうち、高圧下調質圧延については、前章で検討した結果、400℃での過時効処理時間が120sの場合、調質圧延圧下率を約3%以上に高めることによって、耐フルーティング性を満足するT-3級の軟質缶用鋼板を連続焼鈍法で製造することが可能であることがわかった。しかし、この方法は不可避免的に加工硬化を伴うので、目標とする調質度よりさらに軟質の原板を用意しなければならない問題がある。

低温・長時間過時効処理は、焼鈍後の固溶C量を低減することによって、歪時効を防止し、塗装乾燥のためのベーキング後のフルーティングを防止しようとする方法のひとつである。焼鈍後の固溶C量を過時効処理温度でのCの平衡固溶量(たとえば400℃なら11.3ppm)より少なくすることは不可能なので、焼鈍後の固溶C量を低減するためには、過時効処理温度は低い方がよい。しかし、過時効処理温度が低いほど、鉄中のCの拡散速度が遅くなるので、過時効処理の完了までに長い時間を要する。たとえば松藤ら<sup>3)</sup>は、過時効処理温度が350℃の場合は15min、300℃の場合は30min、250℃の場合は120minもの時間が過時効処理完了までに必要であると報告している。このような長時間の過時効処理を行うと、連続焼鈍設備が大がかりとなり、生産性(単位時間当たりの鋼板処理能力)が低下するという問題がある。

連続焼鈍での高温焼鈍・急速冷却も、焼鈍後の固溶C量を低減することによって、歪時効を防止し、塗装乾燥のためのベーキング後のフルーティングを防止しようとする方法のひとつであり、自動車用鋼板の時効後のプレス加工における耐ストレッチャ・ストレイン性の改善に用いられている。これは次のような冶金学的考え方に基づいている。Ac<sub>1</sub>変態点を越える高温焼鈍とAr<sub>1</sub>変態点近傍までの徐冷とによりフェライトの最大固溶限(約0.02%)まで固溶C量を高め、さらにその後過時効処理温度まで急速冷却することにより、過時効処理中の炭化物析出の駆動力を高めて析出を促進し、連続焼鈍完了後の固溶C量を減少させる。その結果、調質圧延後、塗装乾燥のためのベー

キング工程で進む歪時効を抑制し、塗装乾燥のためのベーキング後の降伏点伸びを抑制してストレッチャ・ストレインを防止する。フルーティング(曲げ加工)とストレッチャ・ストレイン(張出し加工)とは加工の種類は異なるが、どちらも歪時効後の降伏直後の塑性不安定現象に帰因するので、この方法は耐フルーティング性改善にも有効である可能性がある。本章では、耐フルーティング性に及ぼす高温焼鈍および急速冷却の効果を実験的に調査し、その結果から耐フルーティング性に及ぼす焼鈍後のフェライト結晶粒度、焼鈍後の固溶C、焼鈍後の炭化物形態などの冶金学的因子の影響を検討した。

## 7.2 試料および実験方法

供試材には、実機設備で溶製、連続鋳造、熱間圧延、酸洗、冷間圧延を施された冷間圧延板(板厚0.8mm)を用いた。Table 7-1は、熱延板で分析したその化学成分を示す。抽出残滓法で定量したN as AlN量は0.0030%であるが、捲取り温度が745℃と高いことと、フィルターを透過する微小なAlNは抽出残滓法で定量できないことを考慮すると、Nは完全にAlNとして固定されていると考えられる。Table 7-2の一部は、その熱間圧延および冷間圧延の条件を示す。

Table 7-1 Chemical composition of hot rolled sample (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Al	N	N as AlN
0.019	0.02	0.16	0.005	0.004	0.037	0.0035	0.0030

これらの供試材に、Table 7-2に示される条件に従って、さらに実験室で追加冷間圧延(0.80→0.30mm、累積冷延率92.52%)、連続焼鈍を模擬した各種熱処理、調質圧延(圧下率1.3%)、およびベーキング相当の熱処理(210℃-30min)を施した。ベーキング相当の熱処理は、製缶業者における塗装の乾燥のためのベーキング工程を模擬したものである。曲げ加工は乾燥のためのベーキング工程の後に行なわれるので、ベーキング相当の熱処理後の試料について、その耐フルーティング性を評価した。



Table 7-2 Experimental conditions

Hot rolling	Reheating temperature: 1083°C ( 1356K ) Finishing temperature : 905°C ( 1178K ) Coiling temperature : 745°C ( 1018K )
Cold rolling (mill)	Thickness : 4.01 → 0.80mm Reduction : 80.05%
Cold rolling (Laboratory)	Thickness : 0.80 → 0.30mm Overall reduction : 92.52%
Annealing	Infrared furnace Annealing temperature : 710, 730, 750, 800°C ( 983, 1003, 1023, 1073K ) Annealing time : 60s Retard cooling : 10°C/s to 700°C ( 10K/s to 923K ) Primary cooling rate : 20, 100, 1000°C/s Overaging : 400°C ( 673K ) - 120s
Temper rolling	Reduction 1.3%
Heat treatment simulating baking	210°C - 30min (483K - 1800s )

耐フルーティング性の評価は、つぎのようにして行った。ひとつの実験水準の試料から長方形(35mm×130mm)の試験片を2枚採取し、1枚は直径40mmの3本の鋼ロールによって円筒状に変形させ、他の1枚は平らな実験台の上で試験片固定用の溝を備えた直径40mmの1本の真鍮ロールで海苔巻きを巻く要領で円形に変形させた。この時に発生するフルーティングの程度を、予め用意された限界サンプルと目視で比較することにより、1(皆無)、1.5(軽微)、2、3、4、5(極めて顕著)の6段階の評点で評価した<sup>1)</sup>。つぎに、3本ロールによる評点と1本ロールによる評点とを平均して1実験水準の評点とした。

この試験法の場合、フルーティング評点が1.5以下であれば、フルーティングの発生する心配のないことが、需要家における実績からわかっている。また、曲げ変形の結果得られる円筒状の曲率は、スプリングバック量に依存するので必ずしも一定ではないが、フルーティングを構成する1本、1本の腰折れは、試験片がロールに接触している間に起こるので、フルーティングを発生させる曲げ歪は、ロール径と板厚のみに依存し、本実験では一定に保たれていると考えられる。

また、歪時効に密接な関連を持つ侵入型固溶元素量を把握するため、調質圧延板(乾燥のためのベーキング相当の熱処理を施されていないもの)の内部摩擦係数 $Q^{-1}$ を、逆さ吊りねじり振子

型内部摩擦測定装置によって測定した。内部摩擦係数ピーク値 $Q^{-1}max$ をCおよびNのスネーク・ピークに分離する手法<sup>4)</sup>はよく知られている。また、固溶C量および固溶N量はそれぞれのスネーク・ピーク値に比例する<sup>5)</sup>ので、固溶量の絶対値を定量する比例係数も提案されている<sup>6)</sup>。しかし、既報<sup>1)</sup>で述べたように、Fe、C、N以外の元素を多量に含む実用鋼材の場合は、スネーク・ピークの移動やサブ・ピークの出現を無視することができず、Fe-C-Nの3元系合金について導かれた分離のアルゴリズムを商用鋼に適用することに意味がないので<sup>1)</sup>、本研究では敢えてCとNとを分離しない場合のスネーク・ピーク値 $Q^{-1}max$ を用いた。Nは前述のようにAINとして大部分固定されているので、 $Q^{-1}max$ の大小は固溶C量の大小を反映することになる。

また、焼鈍板の結晶粒度番号を光学顕微鏡の観察によって決定した。

### 7.3 実験結果

Fig. 7-2は、焼鈍温度710°Cの試料のベーキング相当処理(210°C-30min)後の耐フルーティング性に及ぼす連続焼鈍での一次冷却速度の影響を示す。この焼鈍板のフェライト結晶粒度番号は9.5であった。この図から、ばらつきはあるが、連続焼鈍の一次冷却速度が大きいほどベーキング相当処理後の耐フルーティング性は改善される傾向にある。しかし710°Cの焼鈍温度では、一次冷却で1000°C/sを越える急速冷却を行っても、ベーキング相当処理後の耐フルーティング性を合格させる(フルーティング評点が1.5以下)には至らなかった。

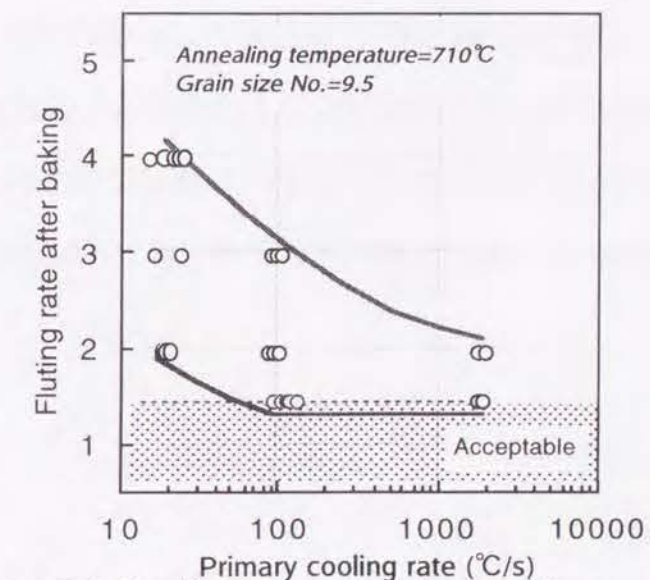


Fig.7-2 Relationship between the primary cooling rate and the fluting rate after baking for samples annealed at 710°C.



Fig. 7-3は、焼鈍温度750℃の試料のベーキング相当処理(210℃-30min)後の耐フレーティング性に及ぼす連続焼鈍の一次冷却速度の影響を示す。この焼鈍板のフェライト結晶粒度番号は9.0であった。傾向は焼鈍温度710℃の場合と同じであるが、全体にベーキング相当処理後の耐フレーティング性のレベルがよくなっており、連続焼鈍の一次冷却速度が100℃/s以上であればベーキング相当処理後の、耐フレーティング性が合格(フレーティング評点が1.5以下)となる。

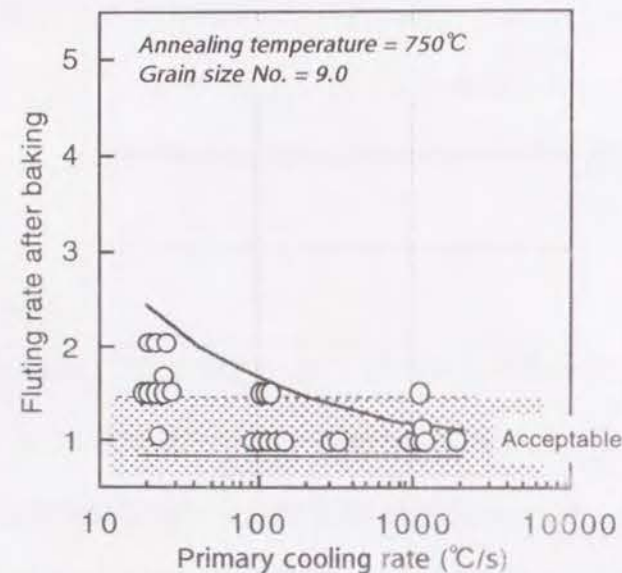


Fig.7-3 Relationship between the primary cooling rate and the fluting rate after baking for samples annealed at 750℃.

焼鈍温度が730℃の場合は、Fig. 7-2に示した焼鈍温度710℃とほとんど同じ結果が得られた。焼鈍板のフェライト結晶粒度番号は9.5であった。焼鈍温度が800℃の場合は、連続焼鈍の一次冷却速度に関わらずベーキング相当処理(210℃-30min)後のフレーティング評点は1.5以下となった。焼鈍板のフェライト結晶粒度番号は8.5であった。以上の結果から、連続焼鈍の焼鈍温度が750℃以上、一次冷却速度が100℃/s以上であれば、通常の調質圧延圧下率(約1%前後)でもベーキング相当処理後の耐フレーティング性を確保することが可能であることが明らかとなった。

Fig. 7-4は、焼鈍温度710℃および750℃の試料の調質圧延板の $Q^1_{max}$ に及ぼす連続焼鈍の一次冷却速度の影響を示す。一次冷却速度が大きいほど、また、焼鈍温度が高いほど $Q^1_{max}$ は小さく、連続焼鈍後の固溶Cが少ないと考えられるが、その差はさほど大きくない。

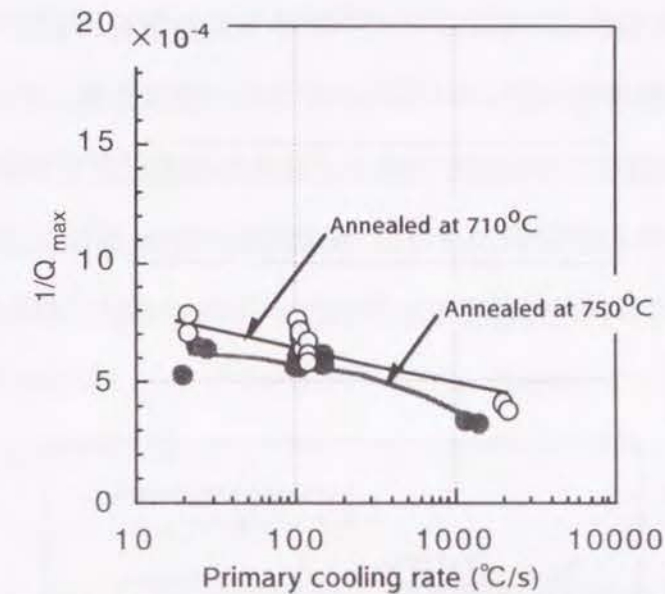


Fig.7-4 Relationship between the primary cooling rate and the peak value of internal friction coefficient for temper rolled sheets annealed at 710 and 750℃.



ベーキング相当処理(210℃-30min)後の耐フルーティング性の成績は、Fig. 7-2およびFig. 7-3に示されるようにばらつきが大きいので、製造条件を工業的に決定するためには、ばらつき範囲の最も成績の悪い限界線が合格範囲に入ることが必要である。そこで、本実験のすべての焼鈍温度水準のデータに対して、ベーキング相当処理後の耐フルーティング性のばらつき範囲内の最も成績の悪い限界線を一つの図にまとめたのがFig. 7-5である。この図は、連続焼鈍の焼鈍温度が高いほど、また一次冷却速度が大きいほど、ベーキング相当処理後の耐フルーティング性はよいこと、そしてベーキング相当処理後の耐フルーティング性の一次冷却速度への依存性は、焼鈍温度が高くなると小さくなることを示している。したがって、通常の調質圧延圧下率でベーキング相当処理後の耐フルーティング性を確保するためには、連続焼鈍の焼鈍温度を上げることが最も効果的であり、次に連続焼鈍の一次冷却速度を上げることが有効であることがわかる。

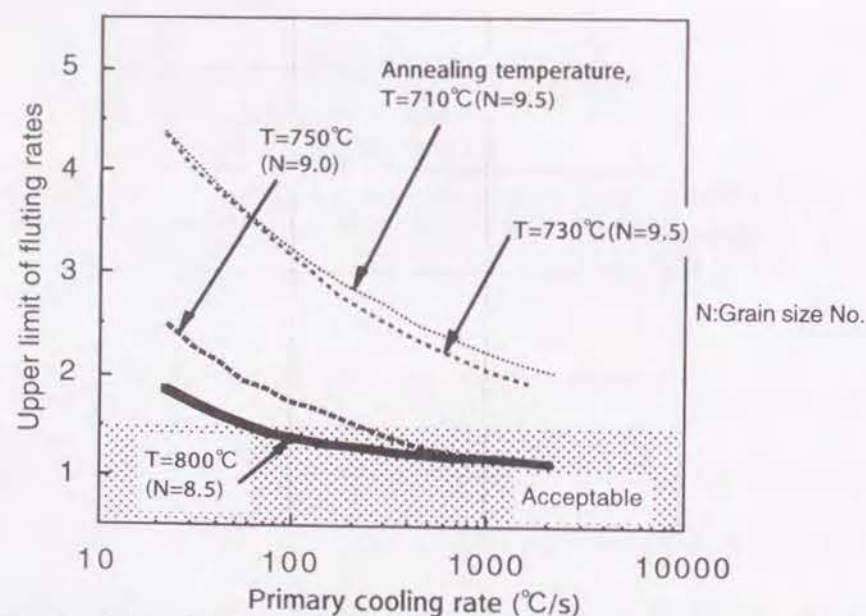


Fig.7-5 Summary of the relationship between the primary cooling rate and the upper limits of fluting rate for the annealing temperature=710, 730, 750, 800°C.

## 7.4 考察

### 7.4.1 結晶粒度と固溶C

上記結論の冶金学的意味を考えるために、本実験のすべての試料について、ベーキング相当処理(210℃-30min)後の耐フルーティング性と調質圧延板の $Q^1_{max}$ との関係を、焼鈍後のフェライト結晶粒度番号で層別しながら示した図がFig. 7-6である。Fig. 7-4からわかるように、本実験の範囲(過時効処理条件が400℃-120sの1水準のみ)では調質圧延板の $Q^1_{max}$ の変化が小さく、全体の傾向が掴みにくいので、Fig. 7-6には、過時効処理条件を300℃-60, 120, 240sおよび400℃-60, 240sとすることによって $Q^1_{max}$ を広範囲に変化させたデータを合わせて示した。さらにこの図には、著者らが過去に行った焼鈍後のフェライト結晶粒度番号11.0ないし12.0の場合の実験結果<sup>7)</sup>の範囲も、参考のために示している。Fig. 7-6から、通常の調質圧延圧下率(約1%)でベーキング相当処理後の耐フルーティング性を確保するには、焼鈍後のフェライト結晶粒を大きくすることが最も効果的であることがわかる。

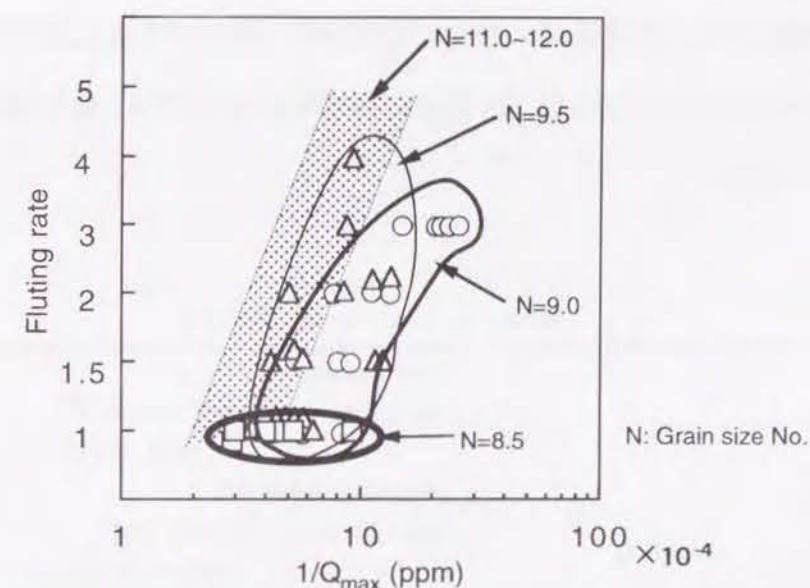


Fig.7-6 Relationship between the peak value of internal friction coefficient and the fluting rate for various levels of grain size.

Fig. 7-6から、焼鈍後のフェライト結晶粒が小さい場合には、焼鈍後の固溶Cの少ない(すなわち $Q^1_{max}$ の少ない)方がベーキング相当処理後の耐フルーティング性に優れる傾向があるように見える。しかし、本実験は一定の過時効処理条件(400℃-120s)で行われているので、Fig. 7-6にお



いて調質圧延板の $Q^1_{\max}$ が小さいことは、実は連続焼鈍の一次冷却速度が大きいことと対応している。連続焼鈍の一次冷却速度は、400℃での過時効処理後の炭化物(セメントイト)の形態をも変化させる<sup>8)</sup>ので、Fig. 7-6の横軸には連続焼鈍後の固溶C量と炭化物形態の変化の両方が交絡していると考えられる。

そこで、ベーキング相当処理後の耐フルーティング性に及ぼす連続焼鈍後の固溶Cの影響と炭化物形態の影響とを分離するために、次のような追加実験を行った。

#### 7.4.2 固溶Cと炭化物形態の影響の分離

本実験で作成した厚さ0.3mmの冷延板に、Table 7-3に示される条件に従って、実験室で焼鈍、調質圧延、および乾燥のためのベーキング相当の熱処理を施した。2水準の焼鈍温度650℃および800℃は焼鈍後のフェライト結晶粒度の大きく異なった試料を得るために選択したものである。2水準の一次冷却速度20℃/sおよび水冷は、連続焼鈍後の炭化物形態の大きく異なった試料を得るために選択したものである。このうち、水冷の平均冷却速度はおよそ1000~2000℃/sの範囲にあった。広範囲にわたる連続焼鈍の過時効処理条件(過時効処理温度=300~450℃、過時効処理時間=0~1320s)は、できるだけ広範囲の連続焼鈍後の固溶C量水準の試料を得るために選択したものである。

Table 7-3 Experimental conditions

Annealing	Infrared furnace
	Annealing temperature : 650, 800℃ (923, 1073K)
	Annealing time : 60s
	Retard cooling : 5℃/s to 700℃ (5K/s to 923K)
	Primary cooling rate : 20℃/s, water quench (water quench= 1000~2000℃/s)
Temper rolling	Overaging : 300 - 450℃ (573 - 723K) 0 - 1320s
	Reduction : 1.0%
Heat treatment simulating baking	210℃ - 30min (483K - 1800s)

これらの試料についてベーキング相当の熱処理(210℃-30min)後の耐フルーティング性と1%調質圧延板の $Q^1_{\max}$ を本実験と同様に測定した。また、焼鈍板の炭化物形態を透過型電子顕微鏡で観察した。また、焼鈍板のフェライト結晶粒度番号を光学顕微鏡の観察によって決定した。

Fig. 7-7は、焼鈍温度650℃および800℃のそれぞれについて、連続焼鈍の一次冷却で徐冷(20℃/s)および水冷(1000~2000℃/s)した後過時効処理された代表的な4水準の試料の焼鈍後の炭化物の電子顕微鏡写真である。連続焼鈍の一次冷却で徐冷された試料はフェライト粒界に板状に析出した炭化物形態(以下粒界炭化物)を示し、連続焼鈍の一次冷却で水冷された試料はフェライト粒界に関係なくきわめて微細に分散した炭化物形態(以下粒内炭化物)を示している。このような炭化物形態の違いは、一次冷却速度による過飽和炭素濃度の差と核生成速度との関係で説明される。すなわち、連続焼鈍の一次冷却速度が大きいほど、300℃~450℃での過時効処理開始時点におけるフェライト粒内の過飽和炭素濃度が大きくなり<sup>9)</sup>、フェライト結晶粒内炭化物の核生成が促進される結果、粒内炭化物密度が増したものと考えられる<sup>10)</sup>。なお、650℃で焼鈍された試料には、これらのほかに圧延方向に延伸した未溶解炭化物の残存が見られる。



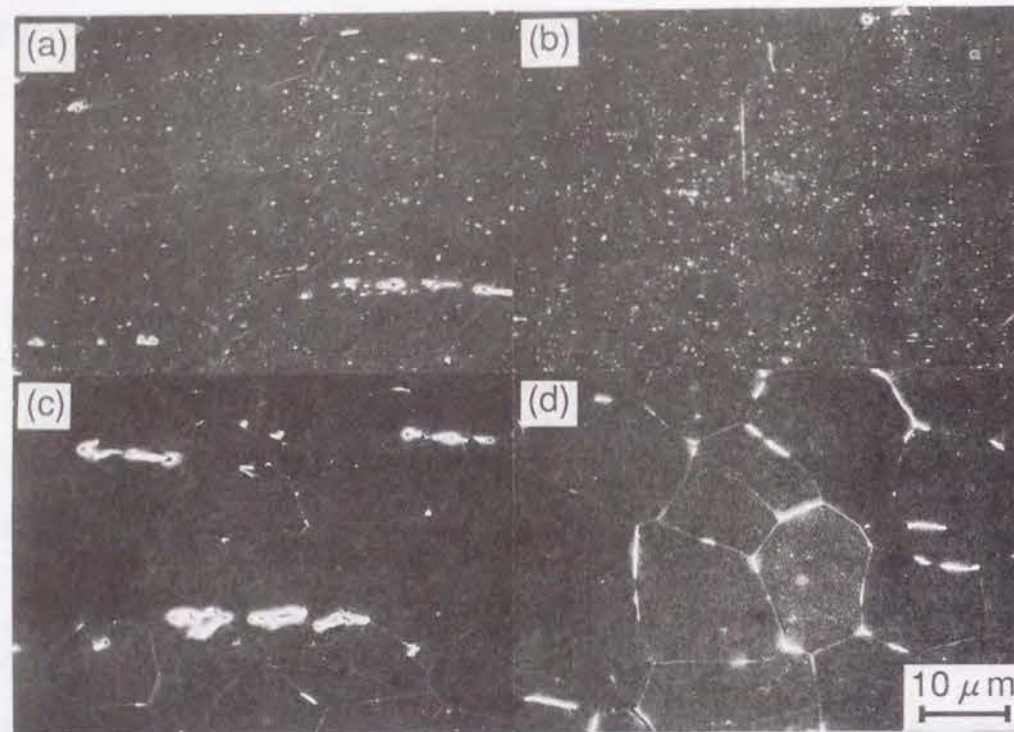


Fig.7-7 Typical four types of carbide morphology.  
 (a) Annealed at 650°C, water-quenched.  
 (b) Annealed at 800°C, water-quenched.  
 (c) Annealed at 650°C, cooled slowly(20°C/s).  
 (d) Annealed at 800°C, cooled slowly(20°C/s).

光学顕微鏡観察の結果、650°Cで焼鈍された試料のフェライト結晶粒度番号は10.5(平均結晶粒径10.5 $\mu$ m)、800°Cで焼鈍された試料のそれは8.5(平均結晶粒径21.0 $\mu$ m)であった。

以下に示す4つの図は、追加実験の結果から、ベーキング相当処理(210°C-30min)後の耐フルーティング性に及ぼす連続焼鈍後の炭化物形態、連続焼鈍後のフェライト結晶粒度、および調質圧延板の固溶Cの効果をそれぞれ分離できるように工夫したものである。Fig. 7-8は粒界炭化物が生成した試料について、Fig. 7-9は粒内炭化物が生成した試料について、それぞれベーキング相当処理後の耐フルーティング性と調質圧延板の $1/Q_{\max}$ との関係を、焼鈍後のフェライト結晶粒度番号で層別しながら示したものである。いずれにおいても、焼鈍後のフェライト結晶粒度番号が10.5で未溶解炭化物が残存する場合(650°C焼鈍材)は、調質圧延板の固溶Cが少ないほど、ベーキング相当処理後の耐フルーティング性は優れるが、焼鈍後のフェライト結晶粒度番号が8.5で未溶解炭化物が存在しない場合(800°C焼鈍材)のベーキング相当処理後の耐フルーティング性は、調質圧延板の固溶Cにほとんど依存せず、優れている。

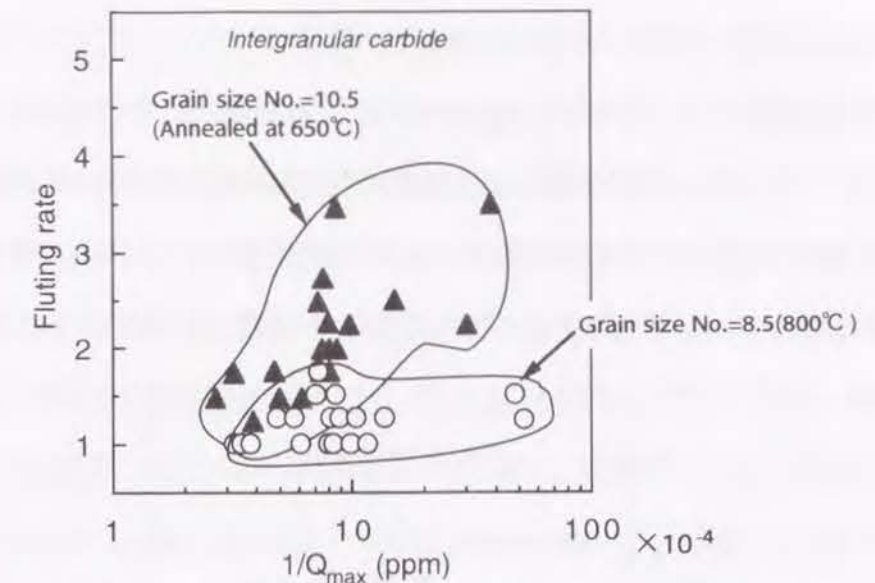


Fig.7-8 Relationship between the peak value of internal friction coefficient and the fluting rate for samples with two levels of grain size in the case of intergranular carbide.

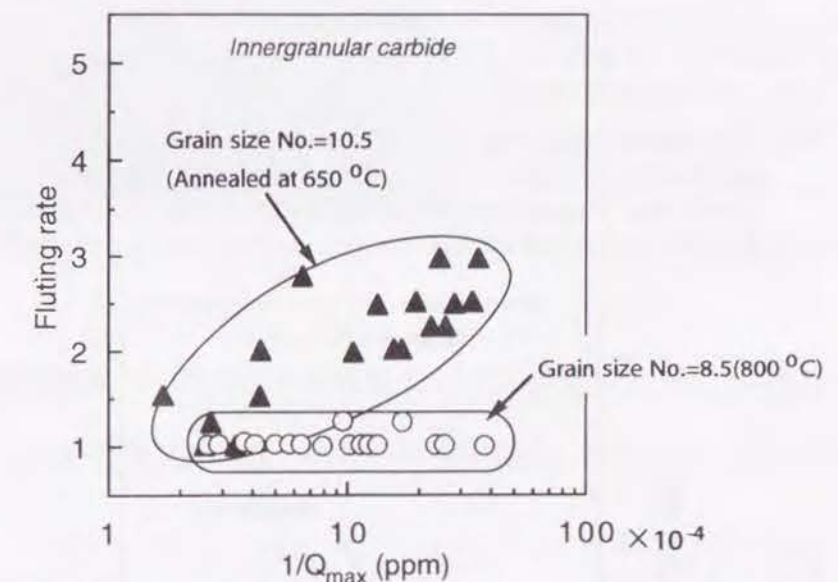


Fig.7-9 Relationship between the peak value of internal friction coefficient and the fluting rate for samples with two levels of grain size in the case of innergranular carbide.

したがって、通常の調質圧延圧下率(約1%)でベーキング相当処理(210°C-30min)後の耐フルーティング性を向上させるためには、800°Cのような高温焼鈍によって焼鈍後のフェライト結晶粒を粗大(フェライト粒度番号8.5)にし、焼鈍後未溶解炭化物の少ない組織にすることが最も効果的で



あり、焼鈍後のフェライト結晶粒の粗大化が不十分な場合(フェライト粒度番号<8.5)には焼鈍後の固溶Cの減少で補うことが有効であると考えられる。

Fig. 7-10は焼鈍後のフェライト結晶粒度番号10.5で未溶解炭化物の残存する試料(650℃焼鈍材)について、Fig. 7-11は焼鈍後のフェライト結晶粒度番号8.5で未溶解炭化物の存在しない試料(800℃焼鈍材)について、それぞれベーキング相当処理(210℃-30min)後の耐フルーティング性と調質圧延板の $Q_{\max}^{-1}$ との関係を焼鈍板の炭化物形態で層別しながら示したものである。

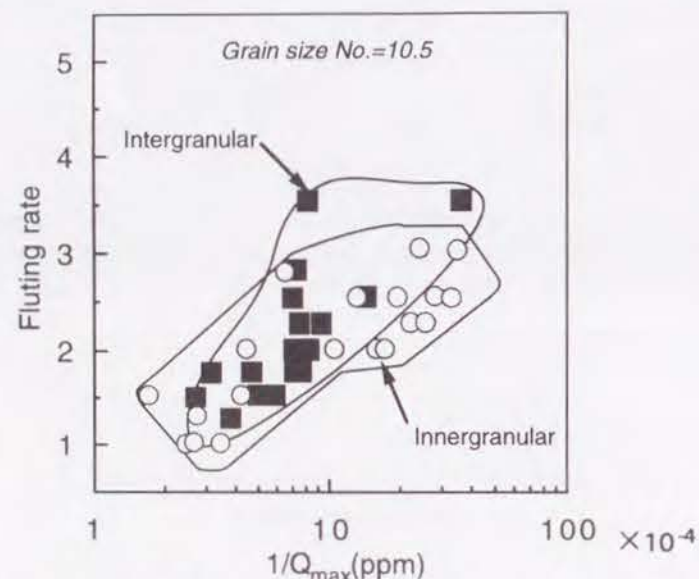


Fig.7-10 Relationship between the peak value of internal friction coefficient and the fluting rate for two types of cementite morphology in the case of grain size No.=10.5.

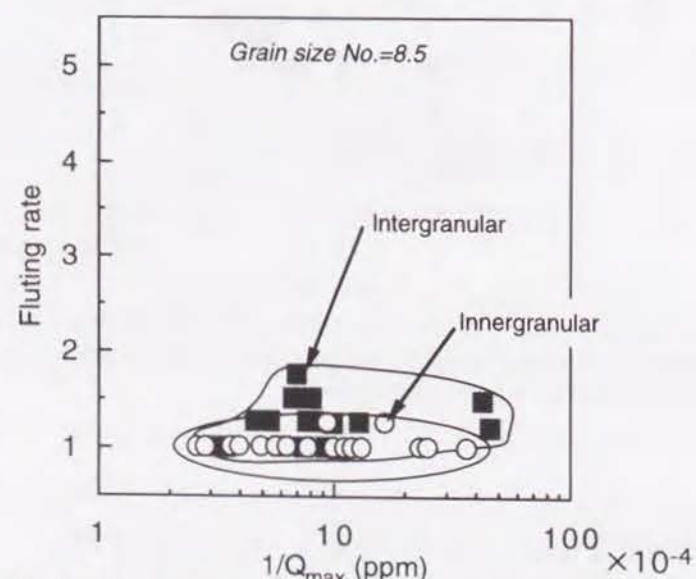


Fig.7-11 Relationship between the peak value of internal friction coefficient and the fluting rate for two types of cementite morphology in the case of grain size No.=8.5.

これらの図から、焼鈍後のフェライト結晶粒の大きさ、焼鈍後の未溶解炭化物の量および調質圧延板の固溶C量が同じであっても、焼鈍後粒内炭化物を生成した試料は粒界炭化物を生成した試料よりも若干優れたベーキング相当処理後の耐フルーティング性を示すことがわかる。これは、連続焼鈍後の微細な粒内炭化物が調質圧延の際に可動転位の発生源となり<sup>11)</sup>、調質圧延後の可動転位密度が増す結果、ベーキング処理中の歪時効の進行が遅延され<sup>12)</sup>、乾燥のためのベーキング後の降伏点伸びが小さくなることによって、フルーティングが発生しにくくなるためと考えられる。Fig. 7-12は、連続焼鈍後粒内炭化物を生成した試料を1%調質圧延直後に透過型電子顕微鏡で観察した写真の一例であるが、結晶粒界から離れた場所に存在する微細炭化物(Fig. 7-12の右下のふたつの黒い像)が転位の発生源として働いている様子がうかがわれる。



Fig.7-12 Transmission electron micrograph of the temper rolled sheet.

以上のことから、連続焼鈍の一次冷却速度を増すことによって耐フルーティング性が改善されるのは、焼鈍後の粒内炭化物密度の増加と調質圧延板の固溶Cの低減とに起因するものと考えられる。



## 7.5 結論

耐フルーティング性に及ぼす高温焼鈍および急速冷却の効果を実験的に調査し、その結果から耐フルーティング性を支配する結晶粒度、固溶C、炭化物形態の影響を検討した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 通常の調質圧延圧下率(約1%前後)の場合、連続焼鈍の焼鈍温度が高いほど、また焼鈍温度から過時効処理温度までの一次冷却速度が大きいほど、ベーキング相当処理後の耐フルーティング性はよい。ただし、ベーキング相当処理後の耐フルーティング性に及ぼす焼鈍温度の寄与と一次冷却速度の寄与とは同等ではなく、ベーキング相当処理後の耐フルーティング性を確保するには、焼鈍温度を上げることが最も効果的であり、焼鈍温度をあまりあげられない場合に一次冷却速度を上げて補うことが有効である。
- (2) ベーキング相当処理後の耐フルーティング性に及ぼす焼鈍温度と一次冷却速度の影響を材料因子で整理すると、通常の調質圧延圧下率でベーキング相当処理後の耐フルーティング性を向上させるには、焼鈍後のフェライト結晶粒を粗大にし、焼鈍後の未溶解炭化物を少なくすることが最も効果的であり、焼鈍後のフェライト結晶粒の粗大化が不十分な場合には焼鈍後の固溶Cの低減で補うことが有効である。
- (3) 焼鈍後のフェライト結晶粒の大きさ、焼鈍後の未溶解炭化物の量および焼鈍後の固溶C量が同じであっても、連続焼鈍の一次冷却速度が大きく焼鈍後粒内炭化物が生成する場合は、一次冷却速度が遅く粒界炭化物が生成する場合に比べ、ベーキング相当処理後、若干優れた耐フルーティング性を示す。したがって、連続焼鈍の一次冷却速度を増すことによってベーキング相当処理後の耐フルーティング性が改善されるのは、焼鈍後の固溶Cの低減と焼鈍後の粒内炭化物密度の増加とに起因するものと考えられる。

## 参考文献

- 1) 丸岡邦明、吉永直樹、菊間敏夫:鉄と鋼,81(1995)p.1180
- 2) 周藤悦郎:鉄と鋼, 48(1962)p.203
- 3) 松藤和雄、下村隆良: 鉄と鋼, 53(1967)p.447
- 4) W.Koster and L.Bangert: Arch.Eisenhutt., 25(1954)p.231
- 5) J.Smit and H.G.Bueren: Philips Res.Rep., 9(1954)p.460
- 6) E.Lindstrand: Acta Met., 3(1955)p.431
- 7) 丸岡邦明、河野彪、武智弘: 鉄と鋼, 73(1987)p.S1413
- 8) T.Obara, K.Sakata and T.Irie: Proc. TMS-AIME Symposium on "Metallurgy of Continuous Annealed Sheet Steel", ed. by B.L.Bramfitt and P.L.Mangonon,Jr., The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania(1982)p.83
- 9) 小山一夫、黒田幸雄、加藤弘、南雲道彦:鉄と鋼, 71(1985)p.1497
- 10) N.Takahashi, M.Abe, O.Akisue and H.Katoh: Proc. TMS-AIME Symposium on "Metallurgy of Continuous Annealed Sheet Steel", ed. by B.L.Bramfitt and P.L.Mangonon,Jr., The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania(1982)p.51
- 11) William C.Leslie: 鉄鋼材料学, 丸善, 東京(1985)p.30
- 12) S.Harper: Phys. Rev., 83(1951)p.709



### 8.1 緒言

食缶やエアゾール缶、イージーオープン缶には、錫めっきされたブリキやクロム酸処理されたティンフリースチールが多く用いられている。

これらの缶には、古くからある3ピース缶と、その後開発された2ピース缶とがある。3ピース缶は、あらかじめ塗装および印刷を施された後、円筒状に加工された胴部に底板および蓋板が取り付けられたもので、この缶用には連続焼鈍された比較的硬質の缶用鋼板が主に用いられている。

2ピース缶は深絞り加工により胴と底とが一体化された缶である。そのひとつ、1945年Willen Van Leerが開発したDWI(Drawn and Wall Ironed)缶は、1965年にアメリカにおいてアルミニウム板を用いた缶の製造に際し、初めて実用化された<sup>1)</sup>。その後、クラウン・コーク・アンド・シール社とアメリカン・キャン社とが、それぞれ1971年および1972年に、相次いで鋼板からDWI缶を工業生産することに成功した<sup>1)</sup>。DWI法は3ピース缶と同じくらい深い缶を安く製造できるので、DWI缶の生産量は次第に増加し、現在では食缶の約半数に達しており、さらに伸びる傾向にある<sup>2)</sup>。

DWI缶の一般的な製造工程の一例は次のようなものである。まずカップリング・プレス機で、鋼帯から円盤状のブランク板を打ち抜くと同時に、そのブランク板をポンチとダイスを用いて浅絞りしてカップに成形する。次にDWIプレス機で、このカップの側壁の厚さより小さなクリアランスを持つポンチとダイスとを用いて側壁をしごきながら引伸し、側壁の厚さを減少させることにより所定深さのカップ状の缶体を成形(以上の成形をDWI加工と称する)し、さらに缶体の底をボトム・フォーマーによって内側に凸のドーム状に成形する。このDWI加工の際、材料の加工性の異方性から、加工後の胴の高さが円周方向に沿って一定とならず、加工後の胴の上端が円周方向に波打つイヤリングと呼ばれる現象が生ずる。イヤリングを生じている胴の上端の凸部を耳またはイヤと称する。次のトリマー機で、この耳をトリムし、胴の上端の高さを揃える。次にウォッシャー機で、缶体は洗浄および乾燥される。次にプリンター機で、缶外面に印刷および塗装が施され、さらに缶底にも塗装が施され、これらの塗装がピンオープン機で乾燥された後、内面塗装が施され、内面塗装はベルトオープン機で乾燥される。次にネッカー・フランジャー機で、缶体開口径を小さくする多段ネッキング



加工が行なわれ、さらに缶体開口端に蓋をつけるために、開口端部に直径方向外側に向かって延出するフランジ部を形成するフランジ加工が行なわれる。缶体は、この状態で製缶業者から内容物充填業者に出荷され、内容物を充填後、蓋が巻締められて缶詰の製品となる。

DWI缶用鋼板には、DWI加工性、座屈強度、缶体となったあとの耐圧強度などに優れていることが要求される。DWI加工性とは、DWI加工において、金型の摩耗が小さく、金型による板のかじりの発生が少なく、加工エネルギーが小さい性能をいう。座屈強度とは、しごき加工後のネッキング加工の際、軸方向に加わる荷重に缶体が耐える性能をいう。耐圧強度とは、蓋が巻締められた後、内圧によって缶体の弱い部分が外側に突き出してしまうバックリング現象が生じる臨界の缶内圧をいう。缶の内圧に弱いのは缶底および蓋であり、耐圧強度も缶底および蓋の力学的強度に支配されることが多い。

缶の胴部をポンチとダイスとによりしごき加工する際のポンチ荷重を小さくするためには、鋼板の変形抵抗が小さい方がよいが、出来上がった缶の耐圧強度を高めるには、鋼板の降伏強さが大きいことが求められる。このように相反する要求を満たすため、従来は、板厚が十分大きい軟質鋼板をバッチ焼鈍して使用していた。

しかし、近年、省資源、省エネルギー、および原材料費の低減のため、缶の軽量化が進められており、素材である缶用鋼板の板厚が減少する傾向にある。バッチ焼鈍材を用いる場合には、板厚の減少に伴う耐圧強度の低下を鋼板の高強度化で補おうとすれば、鋼板の変形抵抗が大きくなるため、DWI加工性が劣化する問題があった。しかし、連続焼鈍で製造された缶用鋼板には、バッチ焼鈍された缶用鋼板とは異なり、固溶Cを含む特徴があるので、焼付硬化性がある。一方、DWI缶は、上に説明したように、缶の中では唯一、加工後に塗装および焼付乾燥のためのベーキングを施される種類の缶である。したがって、DWI缶には、自動車用鋼板と同じように、DWI加工時には軟質で加工しやすく、焼付乾燥のためのベーキング後は硬化して耐圧強度が高くなる連続焼鈍鋼板の適用の可能性が期待される。

そこで、本章では、本研究の成果を缶用鋼板の新商品に応用する一例として、2ピース缶の軽量化に際して求められるDWI加工性と底部耐圧強度との両立の可能性を検討するため、適度の固溶Cを含有する連続焼鈍缶用軟質鋼板の加工度と機械的性質の変化との間の関係を求め、その結果を、同鋼板を用いて試作されたモデル缶の耐圧強度の実測結果の解析に適用し、

DWI缶用鋼板の具備すべき機械的性質を明らかにした。

## 8.2 冷間加工による機械的性質の変化

### 8.2.1 試料および実験方法

本研究の成果を用いて実機工場で製造された供試鋼板の化学組成をTable 8-1に、製造条件をTable 8-2にそれぞれ示す。試料BAは、従来からDWI缶用鋼板として実際に使用されていた調質度T-1のバッチ焼鈍鋼板で、焼付硬化性がほとんどない。試料CAは、過時効処理付の連続焼鈍法で製造された新しい鋼板であり、BAと同じ調質度を持ち軟質でしかも焼付硬化性があるという特徴を持つ。これら両試料はいずれもダル状表面を持つ原板に電気めっきラインですずめっきされたままのもので、その表面はリフロー（すず溶融）処理されていない艶消し状態のものである。この表面仕上げはDWI加工での潤滑性を高めるために通常用いられるものである。

Table 8-1 Chemical composition of samples(mass%).

Sample	Temper degree	C	Si	Mn	P	S	Al	N
BA	T-1BA	0.060	0.021	0.27	0.015	0.008	0.104	0.0036
CA	T-1CA	0.026	0.018	0.20	0.008	0.008	0.062	0.0022

Table 8-2 Manufacturing condition of samples.

Sample	FT	CT	Annealing	Temper reduction
BA	891℃	669℃	640℃-4h	1.26%
CA	885℃	680℃	698℃-50s+overaging400℃-120s	1.2%

FT: Hot finishing temperature CT: Hot coiling temperature

Thickness of product= 0.32mm

DWI加工された缶体からは引張試験片を採取することができないので、DWI加工の代わりに冷間圧延を試料に施した。冷間圧延された試料は、DWI加工とは歪履歴が異なるため、破断やしわの評価はできないが、加工硬化と焼付硬化の簡便な評価は可能である。通常、耐圧強度が問題となる底部は約3%、最も板厚の薄くなる壁部は約70%前後の歪を、それぞれDWI加工によって受けるので、冷間圧延の圧下率を0%から70%の範囲で変化させた。次に、塗装乾燥のためのベーキング工程に相当する熱履歴を与えるため、油浴で200℃-10minの熱処理を2回行なった。



一部の試料については、通常のブリキで行われるリフロー(すず溶融)処理が機械的性質に及ぼす影響を見るために、冷間圧延とベーキング相当処理との間に、油浴(浴温度210℃)に25s浸漬後水冷する熱処理(リフロー相当処理)を施した。

その後Fig. 8-1に示される形状の板状引張試験片を切り出し、引張試験を行なって、降伏強さおよび引張強さを求めた。このような形状の引張試験片を用いた理由は、試料に冷間加工歪が入っていて伸びが極端に小さいため、通常の平行部を持つ引張試験片では適切な破断位置が得られないからである。この試験片形状を採用することにより、形状的応力集中から試験片長さのほぼ中央で破断が起こるようになるが、それでも通常の引張試験に比べてばらつきが大きい。したがって、引張試験値は10本の平均をとった。

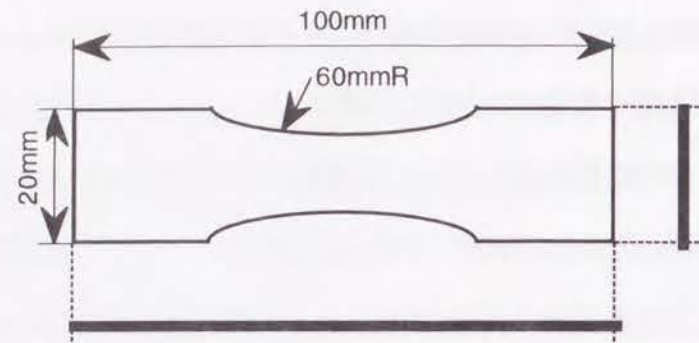


Fig.8-1 Specimen for tensile test

## 8.2.2 実験結果

Fig. 8-2は、リフロー相当処理していない材料の冷間加工後の降伏強さに及ぼす加工歪量の影響を示す。この図の横軸(加工歪量)は、冷間圧延後の板厚から計算した板厚減少率を表わす。以下の図においても同様である。Fig. 8-3は缶底の歪(約3%)に相当する低い歪域を拡大して表示したものである。冷間加工ままでは、試料BAおよびCAとも加工歪の増大につれて加工硬化し、両者の差はほとんどない。しかしこれをベーキング相当処理(200℃-10min×2回)すると、試料BAの降伏強さがほとんど変わらないのに対し、焼付硬化性のある試料CAの降伏強さは、缶底部に相当する約3%前後の歪域では約70MPaも上昇する。

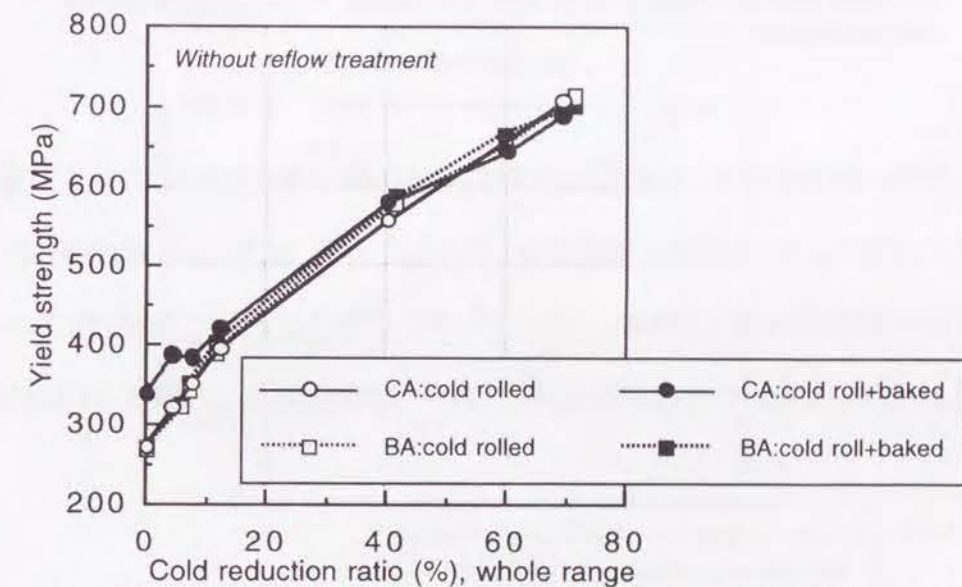


Fig.8-2 Relationship between the cold rolling strain and yield strength for samples as cold rolled and as cold roll+baked, in the case of sheets without reflow.



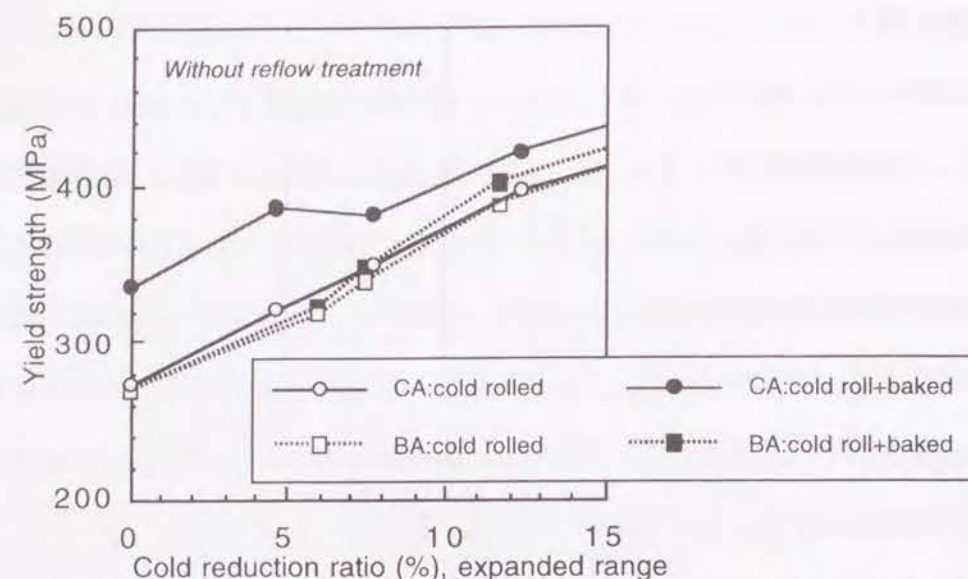


Fig.8-3 Relationship between the cold rolling strain and yield strength for samples as cold rolled and as cold roll+baked, in the case of sheets without reflow.

Fig. 8-4はリフロー相当処理をした鋼板の冷間加工後の降伏強さに及ぼす加工歪量の影響を示す。全体としてはFig. 8-3と同様の傾向を示している。しかし、試料CAの降伏強さが、冷間加工ままではリフロー相当処理をした鋼板より高く、ベーキング相当処理後では逆にリフロー相当処理をした鋼板より低い。すなわち焼付硬化量が、リフロー相当処理のない鋼板より小さい。

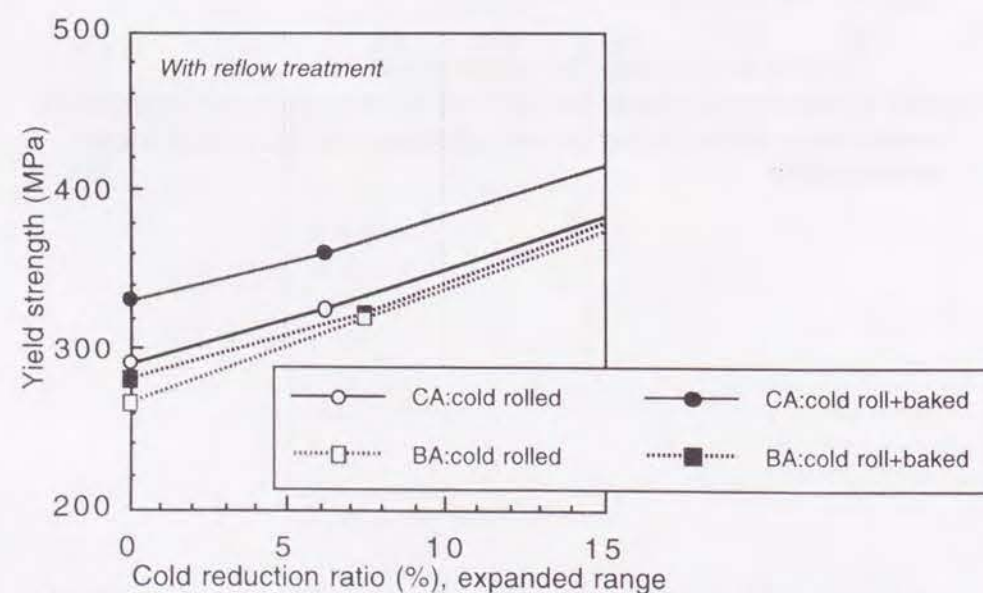


Fig.8-4 Relationship between the cold rolling strain and yield strength for samples as cold rolled and as cold roll+baked, in the case of sheets with reflow.

したがって、焼付硬化性を利用して耐圧強度を上げるには、リフロー処理をしない方が望ましいことがわかる。DWI缶用鋼板には、しごき加工時の潤滑性のために通常リフロー処理を行なわないので、これは都合がよい。

DWI加工は乾燥のためのベーキングに先だて行われるので、DWI加工時のポンチ荷重は、後述するように、ベーキング相当処理前(冷間加工後)の引張強さに依存する。Fig. 8-5はリフロー相当処理をしない鋼板の冷間加工後の引張強さに及ぼす加工歪量の影響を示す。加工歪が大きいほど加工硬化によって引張強さは上昇し、その挙動は試料BAとCAとであまり差がない。ただ歪が60%以下では、CAの方がやや低い傾向を示す。

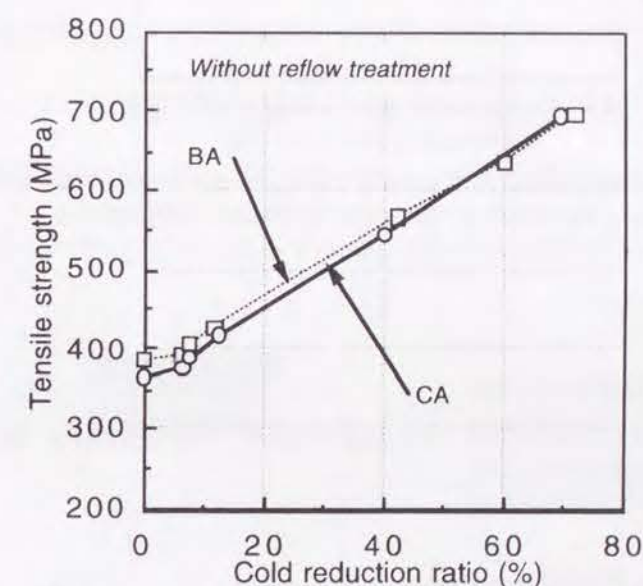


Fig.8-5 Relationship between the cold rolling strain and tensile strength for samples as cold rolled, in the case of sheets without reflow.



Fig. 8-6はリフロー相当処理をした鋼板の結果を示す。全体としてFig. 8-5と同様の傾向を示している。

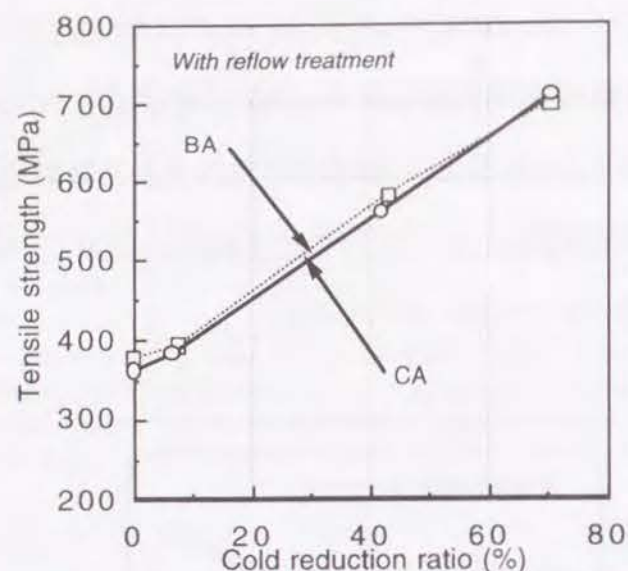


Fig.8-6 Relationship between the cold rolling strain and tensile strength for samples as cold rolled, in the case of sheets with reflow.

### 8.2.3 考察

缶底の耐圧強度 $P_c$ は、材料の降伏強さ(または耐力)を $\sigma_y$ 、缶底板厚を $t$ 、缶底接地径を $b$ 、缶底形状で決まる定数を $K$ とすると、

$$P_c = K(t/b)^2 \sigma_y \quad \dots\dots\dots (1)$$

で表わされる<sup>3)</sup>。このように耐圧強度は降伏強さに依存するので、ベーキング相当処理後降伏強さが上昇する試料CAは、焼付硬化性によって耐圧強度の上昇することが期待される。

また、DWI加工性は、しごき加工に要する力の小さい方が優れるが、しごき加工時のポンチ荷重 $P_i$ は材料の引張強さを $\sigma_B$ 、しごき加工後の壁の断面積を $A$ 、加工の効率を $\eta$ 、引張強さで規格化された変形仕事を $C$ とすると、

$$P_i = CA(\sigma_B/\eta) \quad \dots\dots\dots (2)$$

で表わされる<sup>4)</sup>。

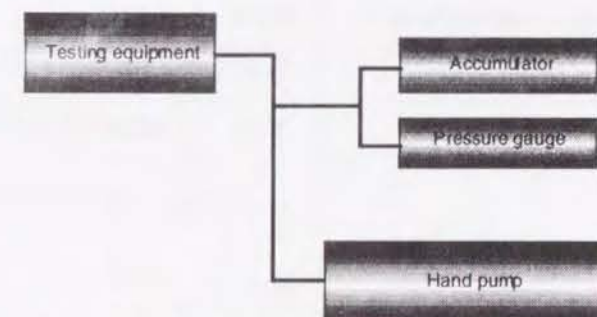
最も大きい加工を受ける壁部の歪履歴を考えると、DWI加工前の歪は0%であり、しごき加工の進行に伴って連続的に歪が増加し、最終的に約70%程度の加工を受ける。これは、Fig. 8-5

の横軸を0%から出発して約70%まで連続的に動くことに対応する。この加工の間に材料が示す引張強さは一定ではなく、Fig. 8-5のようにその歪量に依存する。ポンチ荷重は(2)式によって引張強さに依存し、ポンチの変位は加工歪量と対応するので、しごき加工に要する仕事量、すなわちポンチ荷重とストロークの積は、引張強さを歪量で積分した量に依存すると考えられる。したがってFig. 8-5の引張強さの線と横軸との間の面積が、DWI加工性の目安となる。このことから、試料CAのDWI加工性はBAよりごくわずかではあるが優れることが期待される。

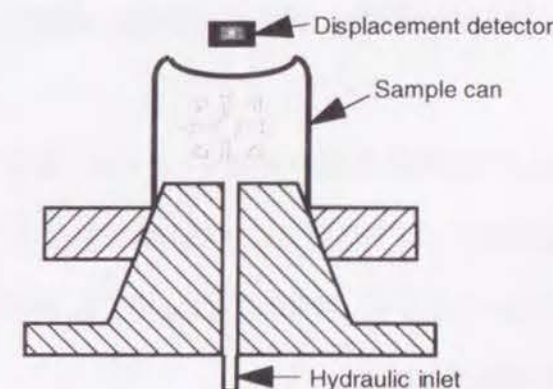
## 8.3 耐圧強度および座屈強度に関する考察

### 8.3.1 実験方法

試料BAおよびCAの鋼板から、実験室のDWIプレス機で350ml(350cm<sup>3</sup>)缶のカップ状の缶体を各3個ずつ成形し、トリミング機で開口端の高さを揃えた後、塗装乾燥のためのベーキング工程に相当する熱履歴を与えるため、油浴で200℃-10minの熱処理を2回行なった。次にフランジャー機でフランジ加工を行った後、Fig. 8-7に示す装置で耐圧強度を測定した。



(a) Block diagram of hydraulic system



(b) Schematic sketch of testing equipment

Fig.8-7 Measurement equipment of pressure resistance



この装置は、缶体を開口端を下にしてテーパ部にかぶせ、Oリング付の固定治具で缶体内部が密閉されるように固定し、内部に徐々に油圧を導入して、缶体内部圧力の時間変化を記録計に記録する仕組みになっている。油圧は手動ポンプで発生させ、アキュムレータに蓄積する。アキュムレータに並列に設置された圧力計から、パスカルの原理によって缶体内圧をリアルタイムに計測することができる。缶底部にバックリングが生じると缶体内圧が急激に下がるので、バックリングが発生する直前の内圧を耐圧強度と定義した。なお、この測定は室温で行なった。

### 8.3.2 耐圧強度の実験結果

Table 8-3は3缶を平均した耐圧強度の測定結果を示す。試料CAの耐圧強度はBAに比べて有意に高く、焼付硬化性による耐圧強度の上昇効果を確認することができた。なお、加工前のそれぞれの鋼板のベーキング相当処理後降伏強さを参考のため同表に合わせて示す。

Table 8-3 Dome pressure resistance

Items	CA	BA	Ratio=CA/BA
Dome pressure resistance(N/cm <sup>2</sup> )	99.96	90.45	1.105
$\sigma_y$ after baking(MPa)	346	259	1.34
$\sigma_y^{0.56}$	26.42	22.46	1.18

### 8.3.3 耐圧強度に関する考察

式(1)によれば、耐圧強度は降伏強さに比例する。しかし、Table 8-3に示したように、試料CAのベーキング相当処理後の降伏強さはBAの約1.34倍であるのに、試料CAの耐圧強度はBAの1.105倍しかない。

式(1)は、耐圧強度の板厚および材質依存性を評価するために、製缶業界においてよく用いられている。しかし、式(1)は、もともとアルコア社がアルミニウムDWI缶について導いたもので、その適用範囲や機械力学的意味については必ずしも明かでない。そこで、簡単なモデルを仮定して、耐圧強度の機械力学的な意味を検討してみる。

耐圧強度は缶底形状に大きく依存する。缶底は、ドーム(Dome)と呼ばれる球殻状の部分と、それを取り巻き、ドームと壁部とをつなぐノーズ(Nose)と呼ばれる円周状の部分とに大別できる。こ

れらの形状はきわめて複雑で、ひとつの缶底形状を特徴付けるには20個以上のパラメータが必要となる<sup>5)</sup>。したがって、耐圧強度を理論的に予測することはむずかしく、これまでの耐圧強度の研究は、アルミニウムDWI缶の耐圧強度に及ぼす形状の効果を有限要素法などによる弾塑性解析で求めるものがほとんどであった<sup>3)</sup>。すなわち、材質の影響を検討した研究はほとんど行なわれていない。

今、簡単のために缶底形状を缶の内側に凸の球殻の一部と仮定すると、耐圧強度は球殻が缶の内圧で圧壊する限界圧力と考えることができる。

このような周辺固定の部分球殻の圧壊圧力としては、古典的線型理論に基づくKaplanなどの式<sup>6)</sup>があるが、実験値と大きく違いすぎるという問題がある<sup>7)</sup>。そこで全ポテンシャル・エネルギーの保存原理に基づいた式が提案されている<sup>8)</sup>。この式は実験値に近い圧壊値が得られるが、式(1)に比べてはるかに複雑で、しかも材料特性としてはヤング率、ポアソン比および板厚にのみ依存し、強度依存性を説明することができない。しかるに耐圧強度が缶底形状だけでなく材料の強度にも依存することは、製缶業者においては経験的によく知られており、それが式(1)が広く信じられているゆえんでもある。

徳川<sup>9)</sup>は、外圧を受ける球殻の半径を $r$ 、板厚を $t$ 、ヤング率を $E$ とすると、球殻の形状因子を

$$x=4.17(t/2r)^{1.5} \dots\dots\dots (3)$$

で規格化したうえで、球殻の圧壊応力 $\sigma_c$ が

$$\sigma_c=1.2Ex \dots\dots\dots (4)$$

で表わされることを理論的に導き、Fig. 8-8のように実験でこれを確認した。この式でもやはり圧壊応力は形状因子とヤング率にのみ依存し、材料の降伏強さには依存しない。



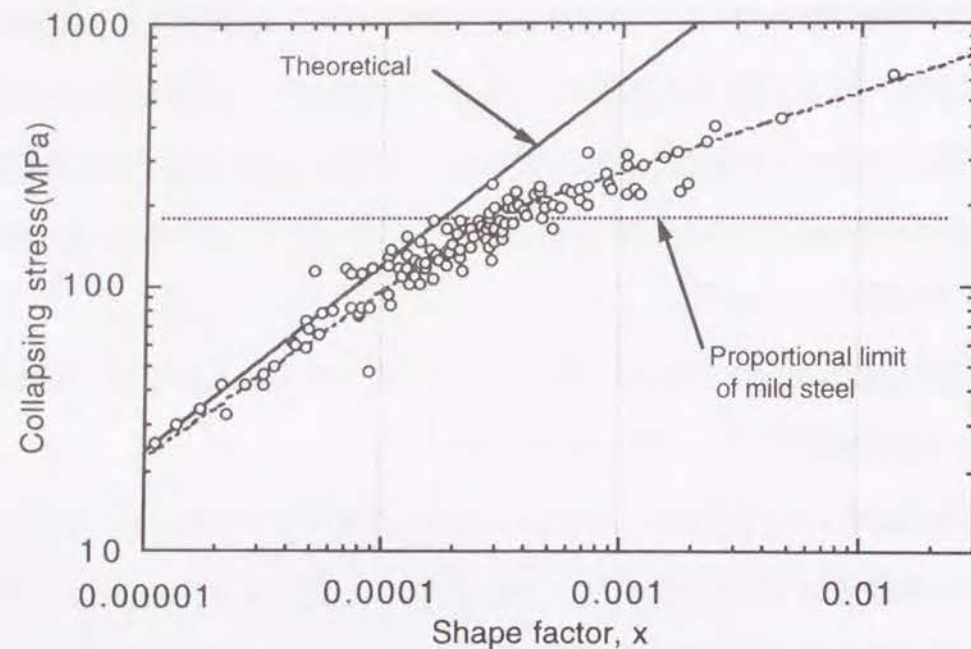


Fig.8-8 Experimental results of collapsing stress by Tokugawa<sup>9)</sup>.

しかし徳川は論文<sup>9)</sup>の中で、圧壊応力が材料の比例限を越えると、塑性圧壊が始まるために、式(4)の理論値からはずれることを指摘している。すなわち、圧壊には弾性圧壊と塑性圧壊があり、これまでの式は弾性圧壊応力のみを扱っていたために強度に依存しないということがうかがわれる。そこで徳川の式を拡張して塑性圧壊応力の評価を試みた。

Fig. 8-8の実験結果から、塑性圧壊領域においても圧壊応力と形状因子は、弾性圧壊領域と別の傾きを持った直線関係にあることが観察される。そこで弾塑性遷移点の応力を $\sigma_e$ 、塑性圧壊領域の直線の傾きを $m$ とすると、塑性圧壊領域の圧壊応力 $\sigma_c^*$ は

$$\sigma_c^* = (1.2E)^m \sigma_e^{1-m} x^m \quad \dots\dots\dots (5)$$

で表わされる。 $m$ の値を図から求めると $m=0.44$ となるので、

$$\sigma_c^* = 1.08E^{0.44} \sigma_e^{0.56} x^{0.44} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$\sigma_e = \sigma_y$ と仮定し、形状因子 $x$ を式(3)に従って書き戻し、式(6)を形状の項と材料の項に分けると、塑性圧壊応力は結局次のように表わされる。

$$\sigma_c^* = (0.809 / r^{0.66}) E^{0.44} \sigma_y^{0.56} t^{0.66} \quad \dots\dots\dots (7)$$

このように塑性圧壊領域では、材料の降伏強さへの依存性が現れ、圧壊応力は降伏強さの0.56乗に比例する。試みに試料CAとBAの降伏強さを式(7)に代入し、CAとBAの塑性圧壊応力

の比を計算すると、Table 8-3に示すように1.18倍となり、式(1)から期待される1.34倍より実測の耐圧強度比に近くなる。

徳川の式は完全球殻について解いたものであって、周辺固定の部分球殻ではない。また、耐圧強度を周辺固定の部分球殻の圧壊と考えた仮定には、缶底の複雑な形状による構造力学的強化を無視しているという問題がある。したがって、式(7)が式(1)に匹敵する汎用性を持つか否かは疑問が残る。現に、Table 8-3の実験に用いられた缶の形状因子 $x$ を、式(3)から単純に計算すると、約 $4 \times 10^{-4}$ となり、これをFig. 8-8に当てはめると弾性圧壊領域となる困難がある。しかし、缶底形状が構造力学的に強化されればされるほど、Fig. 8-8の形状因子は大きい値となり、塑性圧壊領域の方向に動く。これらを考え合わせると、実際のDWI缶の缶底形状は、弾性圧壊が起こらないほど構造力学的に十分強化されており、バックリングは塑性圧壊で生じていると考えられる。

### 8.3.4 座屈強度

DWI缶の座屈強度は、材料力学的には薄肉円筒の圧壊問題と考えることができる。円筒の圧壊は、座屈と破壊の2種類があり、円筒の半径を $r$ 、肉厚を $t_w$ 、ヤング率を $E$ とすると座屈応力 $\sigma_c$ は実験的に

$$\sigma_c = 0.2Et_w / r \quad \dots\dots\dots (8)$$

で表わされる<sup>10)</sup>。代表的な350ml缶の一例として、 $r=33\text{mm}$ 、 $t_w=0.09\text{mm}$ 、 $E=2.12 \times 10^5 \text{MPa}$ とおくと、 $\sigma_c=116\text{MPa}$ を得る。一方Fig. 8-5より、 $t=0.09\text{mm}$ すなわち約70%の冷間加工を受けた壁部の引張強さは約700MPaもある。すなわち座屈応力は引張強さよりはるかに小さい。したがってDWI缶の座屈強度は材料力学的座屈強度で決まり、材料要因としてはヤング率にのみ依存し、機械的性質には依存しない。

このことから、DWI缶用鋼板を試料CAに変更しても缶の座屈強度は変化しないと考えられる。



#### 8.4 結言

DWI缶軽量化の要請に対して、自動車用鋼板と同じように、DWI加工時には軟質で加工しやすく、焼付乾燥のためのベーキング後は硬化して耐圧強度が高くなる連続焼鈍鋼板の摘要の可能性を基礎的に検討した。まず、DWI加工を冷間圧延で実験室的にシミュレートすることにより、適度の固溶炭素を含有する連続焼鈍軟質缶用鋼板の加工後の機械的性質を調べ、DWI加工性と底部耐圧強度との両立が可能か否かを基礎的に検討した。さらに、実際にモデル缶を試作し、耐圧強度を実測して基礎検討の結果を確認した。その結果、次の結論を得た。

- (1) 過時効処理付きの連続焼鈍で製造された軟質缶用鋼板は、缶底部相当の加工歪を受け、焼付硬化性により降伏強さが顕著に上昇し、耐圧強度の向上が期待される。
- (2) 同鋼板からモデル缶を試作した結果、耐圧強度の向上を実際に確認した。
- (3) 上記鋼板の引張強さは、缶壁部相当の歪履歴において従来のDWI缶用鋼板を上回ることはなく、DWI加工性が少なくとも従来鋼板並みであることが期待される。
- (4) 以上より、過時効処理付きの連続焼鈍で製造された軟質缶用鋼板は、薄手化に伴う耐圧強度の低下を焼付硬化性で補償することによって、従来のバッチ焼鈍鋼板で困難であったDWI加工性と耐圧強度の両立をはかり、DWI缶の軽量化に寄与することが可能である。
- (5) DWI缶の缶底形状は、弾性圧壊が起こらないほど構造力学的に十分強化されており、バックリングは塑性圧壊で生じていると考えられる。

#### 参考文献

- 1) B.T.K.Barry and C.J.Evans: Tin and Its Uses, No.100(1974)p.12
- 2) 今津勝宏:鉄と鋼、79(1993)p.N103.
- 3) 川島敏彦:軽金属、40(1990)p.856
- 4) AIDAプレスハンドブック第2版、アイダエンジニアリング株式会社編、アイダエンジニアリング株式会社(1978)p.74
- 5) N.D.Bhakuni, A.B.Trageser, S.Sundaresan and K.Ishii: ASME, DE-32(1991)p.265
- 6) A.Kaplan and Y.C.Fung: NACA TN 3212(1954)No.8
- 7) Th.von Karman and H.S.Tsien: J.Aero.Sci.,7(1939)p.43
- 8) 植村益次:航空学会誌、2(1954)No.6,p.113
- 9) 徳川武定:造船協会会報、67(1940)p.231
- 10) 第3版機械設計便覧、機械設計便覧編集委員会編、丸善、東京(1991)p.370



## 第9章 結論

### 9.1 本研究の目的

本研究は、軟質缶用鋼板を連続焼鈍法で製造するために、成分、熱延条件、連続焼鈍条件、調質圧延条件を、冶金学的立場から総合的かつ一貫的に設計する技術(以下、連続焼鈍化技術)について検討したものである。すなわち、従来の連続焼鈍化技術では、缶用鋼板特有の制約条件(添加元素の制約、熱延捲取温度の上限規制、焼鈍温度の上限規制、厳しい時効条件)のために、Table 9-1に示すように、軟質缶用鋼板のうち、調質度がT-2.5およびT-3で、しかも硬さが規格通りであれば良い加工グレードのもの(ハッチング部分)しか連続焼鈍で製造することができなかった。そこで、その制約条件のなかでも、連続焼鈍で製造可能な軟質缶用鋼板の範囲を、より軟質の方向(Table 9-1の上方向)と、より加工性の厳しい方向(Table 9-1の右方向)とへ拡大することを目的として、本研究を行った。

本研究から得られた結果を以下に総括する。

Table 9-1 Metallurgical grades of soft temper tinplate and the range covered by conventional metallurgical technology of continuous annealing.

Temper degree grades	Formability grades		
	Hardness only	Fluting free	Stretcher-strain free
T-1	NO	NO	NO
T-2	NO	NO	NO
T-2.5	YES	NO	NO
T-3	YES	NO	NO

Remarks: YES= capable of continuous annealing NO= not capable

### 9.2 軟質化に及ぼすPの影響

第2章から第5章までは、連続焼鈍で製造可能な軟質缶用鋼板の範囲を、より軟質の方向へ拡大する、すなわち軟質化のための連続焼鈍化技術について検討を加えたものである。



薄鋼板の軟質化をはかるためには、まず成分を検討しなければならない。自動車用鋼板の場合は、C、Mn、P、S、N、Oなどの各種不純物元素の低減が、連続焼鈍化技術の重要な柱のひとつであった。しかし、缶用鋼板において最も重要視される品質はめっきの付着量および表面欠陥などであるので、缶用鋼板の品質全体に占める機械的性質の重要性は、自動車用冷延鋼板ほど高くない。したがって、不純物元素低減のためにあまりコストをかけることは望ましくない。したがって、成分検討の対象となるのは、簡便な溶銑予備処理および製鋼反応だけで低減できる固溶強化型不純物元素、すなわちC、PおよびNだけと考えられる。

第2章では、リフロー相当処理後の硬さの軟質化に及ぼす固溶強化元素であるPの影響について実験的に検討した結果、P量が低減されるにつれて硬さは低くなり、P量が0.02%以下のときその効果は著しいこと、特にP量を0.003%程度まで低減し、調質圧延圧下率を適正に(約1%)選べば、T-1級の軟質の調質度を得ることも可能であることがわかった。このようにPの低減によってリフロー相当処理後の硬さが軟質化する理由は、単にPによる固溶強化が減少するだけでなく、焼鈍後のフェライト結晶粒サイズの粗大化にも依ると考えられる。

### 9.3 軟質化に及ぼすNの影響

第3章では、ベーキング相当処理後の硬さの軟質化に及ぼすN量およびその存在形態の影響を実験的に検討した。通常、缶用鋼板の調質度は、製造業者から出荷される時点、すなわち冶金的に言えばリフロー処理後の硬さによって決定されるが、Nは時効硬化を起こす元素なので、ここでは、リフロー相当処理後の硬さでなく、軟質化に不利なベーキング相当処理後の硬さを、評価の対象とした。ベーキング相当処理後の硬さが調質度T-1を満足する冶金的条件を実験室的に明らかにしておけば、実機製造においてリフロー処理後の硬さを調質度T-1にすることは容易である。

製造条件から言うと、Total N量が低いほど、またスラブ再加熱温度が低いほど、ベーキング相当処理後の硬さは軟質となった。この現象は、熱延板の固溶N量で統一的に説明することができる。すなわち、ベーキング相当処理後の硬さは、他の条件が同じであれば、Total N量およびスラブ再加熱温度に関わらず、熱延板中の固溶N量で整理することができ、その量が少ないほど軟質となるということがわかった。特に調質度T-1級を得るためには、熱延板の固溶Nを約15ppm以

下に抑えることが必要である。

このような熱延板の固溶N低減によるベーキング相当処理後の硬さの軟質化効果は、固溶強化の緩和ではなく、焼鈍時の粒成長に対するピン止め効果が緩和されて焼鈍後のフェライト結晶粒が粗大化することで説明することができた。

焼鈍後の固溶N量が低いほどリフロー相当処理後の硬さが軟質となることは、従来から実験的に知られていたが、従来の知見では、固溶Nの低減が、連続焼鈍後に達成されればよいのか、それとも連続焼鈍の前に達成されていなければならないのかが明確でなかった。しかし、本研究の結果、固溶Nの低減は、連続焼鈍の前、すなわち熱延終了時点達成されていなければならないこと、そしてその理由が、固溶Nの低減は焼鈍時の粒成長に対するピン止め効果を緩和して焼鈍後のフェライト結晶粒を粗大化させるためであることが初めて明らかとなった。

### 9.4 熱間圧延板の固溶N低減に及ぼすAlの影響

第3章で提案した製造条件のうち、スラブ再加熱温度を低下させることには、熱損失の十分小さい一部の熱間圧延工場でのみ実施可能であること、および、他の鋼種をも圧延しなければならない連続熱間圧延工場の作業効率から、スラブ加熱温度の制約は望ましいとは言えないという課題が残されていた。そこで第4章では、スラブの低温再加熱を行わなくても、熱延板中の固溶N量を15ppm以下に低減できるか否かを検討するために、熱延板中の固溶N量に及ぼすTotal Al量およびTotal N量の影響を実験的に検討した。その結果次のようなことがわかった。

熱延板中の固溶Nを低減するには、Total N量の少ない方が望ましい。しかし、Total N量が15ppm以上であっても、Al量を増加させることによって、スラブの低温再加熱を行わなくても、熱延板中の固溶N量を十分低減することは可能であった。例えば、Total N量が約40ppm、スラブ再加熱温度が1250℃の場合には、Al量が約0.162%以上であれば、固溶Nは15ppm以下に抑えられる。

Al量の増加が熱延板中の固溶N量を低減させる理由は、スラブ再加熱中の未溶解のN as AlNが増加することによると考えられた。

また、捲取り温度が低くても、加熱炉抽出から捲取り後のコイル冷却終了までの間に析出するAlNが存在した。その量は、実験室における酸可溶N=約40ppmの鋼(捲取り相当熱処理なし、



または600℃)の場合、約5～15ppmであった。過飽和固溶体からのフェライト中での等温析出においては、550℃以下でのAINの析出は無視できるとされているので、この現象は、熱間圧延においては、古典的な均一核生成以外に、転位や過剰空孔などをサイトとしてオーステナイト域でも短時間で析出するAINが存在することを示唆するのではないかとわれ、興味深い。

### 9.5 軟質化から見た低C低P鋼と通常C通常P鋼との比較

前章までに、缶用鋼板の軟質化に及ぼす成分の影響の検討対象であるC、PおよびNのうち、PおよびNの影響が明らかになった。残されたCについては、自動車用鋼板の場合は、軟質化および集合組織制御のいずれの観点からも、C量は少ない方がよいとされている。しかし缶用鋼板の場合には、めっき設備での熱履歴(特にリフロー(すず溶融)処理)が歪時効を進行させるので、缶用鋼板は製造直後であっても、既にある程度の歪時効硬化を起こしているという点が、缶用鋼板と自動車用鋼板との違いのひとつである。そのために、缶用鋼板の場合には、歪時効性が小さいとされる通常C量(約0.05%)の方が低C量(約0.02%)よりリフロー相当処理後の硬さの軟質化には有利とする従来の研究があった。

一方、缶用鋼板に最も代表的な鋼種は、C量が約0.05%、P量が0.01～0.02%の成分のものであるが、前章までの研究により、P量の低減が軟質化に有効であることがわかったので、鋼種集約の観点からは、自動車用鋼板で量産されている低C低P鋼( $C \approx 0.02\%$ 、 $P < 0.01\%$ )と共通化できると都合がよい。

したがって、リフロー相当処理後の硬さに及ぼすC量単独の影響を検討し、もし通常C量(約0.05%)の方が低C量(約0.02%)よりリフロー相当処理後の硬さの軟質化に有利という結果が得られても、連続焼鈍される軟質缶用鋼板だけのために、C量は通常( $C \approx 0.05\%$ )でP量は低い( $P < 0.01\%$ )という新しい鋼種を設けることは、鋼種集約上望ましくない。

そこで第5章では、軟質化に対する化学成分の影響の検討の仕上げとして、冷間圧延まで実機設備で製造された材料を用いて、めっき時の歪時効硬化をも考慮した場合、低C低P鋼( $C \approx 0.02\%$ 、 $P < 0.01\%$ )および通常Cアルミキルド鋼( $C \approx 0.05\%$ 、 $P > 0.01\%$ )のいずれがリフロー相当処理後の硬さの軟質化に有利であるかを検討した。その結果、次のようなことが新たにわかった。

焼鈍後の固溶C量が同じであれば、低C低P鋼の方が通常Cアルミキルド鋼よりリフロー相当処

理後の硬さは低い。これは、主として焼鈍後のフェライト結晶粒サイズの差とPによる固溶強化の差とに起因すると考えられる。

この結果と、「C量が低いと過時効処理時のCの析出が遅れて、めっき時の時効硬化が増大し、リフロー処理後の硬さが高くなる」という従来の知見とは、一見矛盾するようであるが、過時効反応の進行速度に及ぼすC量の影響を検討した結果、次のように統一的に解釈することができた。すなわち、過時効処理時間が短く、過時効反応に伴う固溶Cの減少が過時効処理温度での平衡固溶C量まで達していない場合には、過時効処理後の固溶C量はTotal C量に依存し、従来通りの知見が成り立つ。しかし、過時効処理時間が充分長く、過時効反応が飽和に達している場合には、過時効処理後の固溶C量は、Total C量に依らず過時効処理温度での平衡固溶C量に等しいので、リフロー処理時の歪時効硬化量はTotal C量に依存せず、焼鈍後のフェライト結晶粒サイズが大きく、C以外の固溶強化が小さい低C低P鋼の方が、リフロー相当処理後軟質となる。

### 9.6 高圧下調質圧延による耐フルーティング性の改善

第6章と第7章とにおいては、連続焼鈍で製造可能な軟質缶用鋼板の範囲を、より加工性の厳しい方向へ拡大する、すなわち加工性を高めるための連続焼鈍化技術について、耐フルーティング性を取り上げて検討した。

調質圧延の圧下率を上げれば耐フルーティング性が改善されることは以前からわかっていたが、耐フルーティング性の改善効果と加工硬化とを両立させる条件は明らかでなかった。そこで、まず第6章では、調質圧延と過時効処理時間が製品の硬さおよび乾燥のためのベーキング後の耐フルーティング性に及ぼす影響を調査した。その結果、以下の知見が得られた。

400℃での過時効処理時間が120sの鋼板では、調質圧延の圧下率を3%まで高めることにより、需要家での乾燥のためのベーキング相当処理後の耐フルーティング性が合格となり、リフロー相当処理後の硬さは調質度T-3を満足することができる。

しかし、400℃での過時効処理時間が60sの鋼板では、連続焼鈍後の固溶Cが多く、ベーキング相当処理中の歪時効によって降伏点伸びが回復しやすいために、調質圧延圧下率をベーキング相当処理後の耐フルーティング性が合格する6%まで高めると、リフロー相当処理後の硬さが調質度T-3の上限を越える。



連続焼鈍における400℃での過時効処理時間、言い換えれば連続焼鈍後の固溶C量の大小に関わらず、210℃-30minの乾燥のためのベーキング後は固溶C量の全量が調質圧延で導入された転位の固着に寄与し、しかもそれらは雰囲気形成の段階を過ぎて、母相との整合歪を持つ析出物を形成していると考えられる。

#### 9.7 耐フルーティング性に及ぼす固溶C量、結晶粒度および炭化物形態の影響

前章の研究は、加工硬化を最小限に抑えながら、高圧下調質圧延により耐フルーティング性を改善する条件とその考え方を初めて明らかにしたものであった。しかし、加工硬化を全く避けられるわけではないので、目標とする調質度よりさらに軟質の原板を用意しなければならないという課題が残されていた。そこで、第7章においては、通常の調質圧延圧下率(約1%)を前提として、耐フルーティング性に及ぼす高温焼鈍および急速冷却の効果を実験的に調査し、その結果から耐フルーティング性を支配する結晶粒度、固溶C、炭化物形態の影響を検討した。そして、以下の知見を得た。

まず製造条件については、通常の調質圧延圧下率(約1%前後)の場合、連続焼鈍の焼鈍温度が高いほど、また焼鈍温度から過時効処理温度までの一次冷却速度が大きいほど、ベーキング相当処理後の耐フルーティング性はよかった。ただし、ベーキング相当処理後の耐フルーティング性に及ぼす焼鈍温度の寄与と一次冷却速度の寄与とは同等ではなく、ベーキング相当処理後の耐フルーティング性を確保するには、焼鈍温度を上げることが最も効果的であり、焼鈍温度をあまり上げられない場合に一次冷却速度を上げて補うことが有効であった。

これを材料因子で整理すると、通常の調質圧延圧下率でベーキング相当処理後の耐フルーティング性を向上させるには、焼鈍後のフェライト結晶粒を粗大にし、焼鈍後の未溶解炭化物を少なくすることが最も効果的であり、焼鈍後のフェライト結晶粒の粗大化が不十分な場合には焼鈍後の固溶Cの低減および炭化物の微細化で補うことが有効である。

焼鈍温度を800℃とし、焼鈍後のフェライト結晶粒度番号8.5という材料は、焼鈍温度から過時効処理温度までの一次冷却速度や焼鈍後の固溶C量に関わらず、優れた耐フルーティング性を示した。しかし、工業的にこのような高温焼鈍を缶用鋼板に実施することは不可能であり、焼鈍温度は750℃以下、焼鈍後のフェライト結晶粒度番号はせいぜい9.0が限界と考えられる。このよう

な工業的に実施可能な焼鈍温度および焼鈍後のフェライト結晶粒サイズの条件においては、焼鈍後の炭化物の微細化および焼鈍後の固溶Cの低減が、それぞれ単独でもベーキング相当処理後の耐フルーティング性の改善に効果があることを、本研究は初めて明らかにした。

この知見は、工業的に種々の応用が可能である。たとえば、もともと過時効処理時間が充分長く、連続焼鈍後の固溶C量が過時効処理温度での平衡固溶C量の限界に達していても、それ以上固溶Cを低減するためでなく、炭化物を微細化するために一次冷却速度を高めて、ベーキング相当処理後の耐フルーティング性を改善するという応用も考えられる。

#### 9.8 焼付硬化性鋼板の2ピース缶軽量化への適用

近年、省資源、省エネルギー、および原材料費の低減のため、缶の軽量化が進められており、素材である缶用鋼板の板厚が減少する傾向にある。軟質缶用鋼板がバッチ焼鈍でしか製造できなかった時期には、板厚の減少に伴う耐圧強度の低下を鋼板の高強度化で補おうとすれば、鋼板の変形抵抗が大きくなるため、DWI加工性が劣化する問題があった。しかし、本研究の結果、軟質の缶用鋼板を連続焼鈍で製造することが可能となった。連続焼鈍で製造された缶用鋼板は、バッチ焼鈍された缶用鋼板と異なり、固溶Cを含むため、焼付硬化性を持つ特徴がある。

そこで、第8章においては、本研究成果を缶用鋼板の新しい需要開拓へ展開するため、焼付前の加工時には軟質で加工しやすく、焼付後は耐圧強度が上昇することによって、DWI缶用鋼板の薄手化を実現できる可能性を基礎的に検討した。

まず、過時効処理付きの連続焼鈍で製造された軟質缶用鋼板は、缶底部相当の加工歪(約3%)を受けた後、焼付硬化性により降伏強さが顕著に上昇するので、耐圧強度の向上が期待される。同鋼板からモデル缶を試作した結果、耐圧強度の向上を実際に確認した。一方、上記鋼板の引張強さは、缶壁部相当の歪履歴において従来のDWI缶用鋼板を上回ることはないので、DWI加工性は少なくとも従来鋼板並みであることが期待される。

したがって、過時効処理付きの連続焼鈍で製造された軟質缶用鋼板は、薄手化に伴う耐圧強度の低下を焼付硬化性で補償することによって、従来のバッチ焼鈍鋼板で困難であったDWI加工性に優れていることと製缶後の耐圧強度の向上との両立をはかり、DWI缶の軽量化に寄



与することが可能である。

さらに、耐圧強度を単純な完全球殻の圧潰モデルで検討した結果、DWI缶の缶底形状は、弾性圧壊が起こらないほど構造力学的に十分強化されており、バックリングは塑性圧壊で生じていると考えられる。

この成果は、ピール缶用鋼板として実用化されている。

9.9 本研究の工業的適用成果

以上の成果に基づいて、実機での確認試験を重ねた結果、現在では、連続焼鈍で製造可能な軟質缶用鋼板の範囲をTable 9-2に示される範囲にまで拡大することに成功している。

本研究では、耐ストレッチャ・ストrein性について議論しなかったが、張り出し加工で生ずるストレッチャ・ストreinと曲げ加工で生ずるフルーティングとは、加工様式が異なるだけで、冶金学的にはきわめてよく似た現象である。すなわち、どちらも歪時効後の降伏点伸びが原因である。したがって、耐フルーティング性の改善に関する本研究の結果を耐ストレッチャ・ストrein性についても応用することができる。Table 9-2において、耐ストレッチャ・ストrein性グレードにも連続焼鈍化可能の範囲が拡大されているのは、主に製鉄所の開発部門が、本研究の結果を耐ストレッチャ・ストrein性に応用する研究を行ったことによる。ただ、耐ストレッチャ・ストrein性に許容される降伏点伸びの限界値は耐フルーティング性のそれより小さいので、耐ストレッチャ・ストrein性の方が課題としては厳しい。

Table 9-2 Metallurgical grades of soft temper tinplate and the range covered by new metallurgical technology of continuous annealing.

Temper degree grades	Formability grades		
	Hardness only	Fluting free	Stretcher-strain free
T-1	YES	NO	NO
T-2	YES	NO	NO
T-2.5	YES	YES	YES
T-3	YES	YES	YES

Remarks: YES= capable of continuous annealing NO= not capable

この連続焼鈍化技術は、さっそく新日本製鐵株式會社八幡製鐵所のNo.2C.A.P.L.

(Continuous Annealing and Processing Line)で実施された。次に、この技術を用いて軟質缶用鋼板を連続焼鈍法で製造するために、名古屋製鐵所にもNo.2C.A.P.L.が建設された。また、この技術は英国のBritish Steel Tinsplate社、オランダのHoogovens社、スペインのEnsidesa社およびA.H.V.社などに知的財産として輸出された。

9.10 今後の研究課題

Table 9-2からわかるように、調質度T-1およびT-2の耐フルーティング性グレードおよび耐ストレッチャ・ストrein性グレードは、低炭素Alキルド鋼による連続焼鈍化に成功していない。著者の粗い実験によれば、これは、次のようなことが原因である。

- (1) 低炭素Alキルド鋼の成分の範囲ではT-1より軟質の鋼板を作ることができないので、調質度T-1の製品を作るために加工硬化を伴う高圧下調質圧延の手段を使うことはできない。
- (2) 通常の調質圧延圧下率(約1%)の場合、第7章で議論した結晶粒の粗大化と炭化物形態の微細化との効果を最大限に用いても、固溶Cがほんのわずかでも存在すれば、ストレッチャ・ストreinが発生する。耐ストレッチャ・ストrein性に許容される降伏点伸びはそれほど小さく、缶の高温歪時効条件はそれほど厳しい。

さらに詳細な検討を行えば、Table 9-2で連続焼鈍化されていない部分の一部(たとえばT-2の耐フルーティング性グレード)は連続焼鈍で製造可能となる可能性が充分あるが、軟質缶用鋼板のすべてのグレードを低炭素Alキルド鋼で連続焼鈍化することは、不可能であろうと考えている。

現在のところ、実際の製鉄所においては、連続焼鈍設備の処理能力と連続焼鈍化可能な軟質缶用鋼板の生産量とがほぼバランスしていることが多いため、軟質缶用鋼板のすべてのグレードを連続焼鈍化すべき工業的必要性はそれほど大きくない。それよりも、最近ではストレッチ・ドローなど新しい製缶法が実用化されるようになっているので、それら新しい製缶法に適した缶用鋼板の材質の明確化およびその最適製造法の研究が、今後重要性を増すものと考えられる。



## 謝 辞

本論文をまとめるに当って、的確で示唆に富んだご指導と格別のご鞭撻を賜った京都大学大学院工学研究科の牧正志教授に、深甚なる感謝を捧げます。また、討論で有益な示唆を賜った京都大学大学院工学研究科の山口正治教授ならびに長村光造教授にお礼申し上げます。

本論文を執筆するに際し、長期間にわたって父子のように懇切にご指導を賜った京都大学名誉教授の小門純一先生に、心から感謝申し上げます。

本研究を進めるについては、多くの方々のお世話になりました。株式会社日鐵テクニサーチの河野彪常務取締役、新日本製鐵株式會社の高橋延幸元顧問と柴田政明元主幹研究員、ならびに福岡工業大学の武智弘教授には、重要な研究テーマを与えていただき、研究期間を通じてひとかたならぬご指導を賜りました。石川金属工業株式会社の佐柳志郎氏、日鐵技術情報センターの古野嘉邦主任部員ならびに新日本製鐵株式會社八幡技術研究部の野坂詔二掛長からは、研究を進める上で具体的な示唆とご指導を特に多く頂戴しました。城東金属加工株式会社の早川浩部長からは、多くの有益な示唆を賜りました。そのほか八幡技術研究部研究試験掛、八幡製鐵所旧戸畑試験分析室および旧第三技術研究所試験室のみなさまには、実験でひとかたならぬ協力をいただきました。また、日鐵プラント設計株式会社の山下康彦氏、松田育之氏、新日本製鐵株式會社八幡製鐵所の辻村銑吉掛長、田中聖市氏、機械プラント事業部の桜井紘一部長代理ならびに石垣雅教部長代理、九州テクニサーチ株式会社の池田昌男社長には、実機試験、実機化、および商品化において多大のご支援をいただきました。以上のみなさまに、厚くお礼申し上げます。

業務のかたわら本論文をまとめるに当たって、暖かい励ましを下さった新日本製鐵株式會社の菊間敏夫フェロー、日本パーカライジング株式会社の山口重裕取締役、秋田工業高等専門学校の遠藤紘教授、新日本製鐵株式會社鉄鋼研究所の伊藤叡部長、栗山幸久主幹研究員、門脇伸生主任研究員、そのほか鋼材第一研究部のみなさまに深く感謝いたします。

本研究の遂行から論文の執筆に至る全期間を通じて、苦勞をかけた妻千佳子、次男寛明、長女由依に深謝します。折しも本研究の途中で病に倒れながら、研究を続ける勇気を与えてくれた長男の故雅一に感謝します。